

Untersuchungen an chlorhaltigen Phosphorverbindungen

von

ALFONS JAKOB

1961

Untersuchungen an chlorhaltigen

Phosphorverbindungen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
zu
München

vorgelegt
von
Alfons Jakob
aus
Pfreimd / Opf.

Oktober 1961



Berichterstatter: 1. Professor Dr. R. Klement
2. Professor Dr. E. Wiberg

Tag der mündlichen Prüfung: 13. 12. 1961

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit
vom September 1914 bis Juni 1915
in Berlin für die philosophische Fakultät
der Universität Berlin
unter der Leitung des Herrn
Professors Dr. H. Giffert
abgeschlossen.

Meinen lieben Eltern gewidmet

Meinem akademischen Lehrer
Herrn Professor Dr. H. Giffert,
dem ich auch an dieser Stelle
vielmals dankbar für seine wertvollen
Hinweise bin, erlaube ich mir
zu danken.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit
von September 1959 bis Juni 1961
im Institut für Anorganische Chemie
der Universität München
unter der Leitung von Herrn
Professor Dr. R. Klement
ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,
Herrn Professor Dr. R. Klement,
der mir mit seiner reichen
Erfahrung stets zur Seite stand,
möchte ich an dieser Stelle
herzlich danken.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A. Einleitung	1
1. Die Identität der Verbindung " $P_4O_4Cl_{10}$ " mit P_2ONCl_5	1
2. Zielsetzung dieser Arbeit	5
B. Theoretischer Teil	7
I. Die Anlagerungsverbindungen an Trichlor - phos- phornitrido - phosphoryl - dichlorid P_2ONCl_5 ..	7
1. Die Anlagerungsverbindung von P_2ONCl_5 mit Zinntetrachlorid	7
2. Die Anlagerungsverbindung von P_2ONCl_5 mit Titan-tetrachlorid	9
3. Die Anlagerungsverbindung von P_2ONCl_5 mit Antimonpentachlorid	10
4. Versuche zur Darstellung einer Aluminium- verbindung	12
5. Umsetzungen von P_2ONCl_5 mit Thionylchlorid, Jodmonochlorid und Phosphorpentachlorid	13
6. Betrachtungen über den Bau der Verbindungen	16
II. Versuche zur Darstellung von Monothio - di- phosphorsäure - tetramid $P_2O_2S(NH_2)_4$	21
1. Einführung	21
2. Versuch 1	22
3. Versuch 2	25
4. Versuch 3	28
5. Zusammenstellung und Diskussion der Ergebnisse	32
III. Die Umsetzung von schwefelhaltigem Poly- phosphorylchlorid mit Ammoniak	35

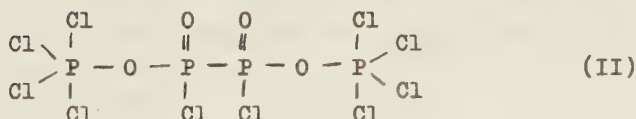
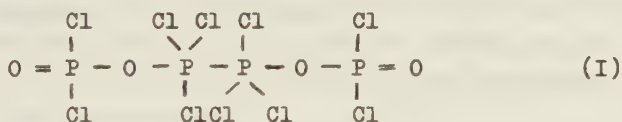
	Seite
1. Einführung	35
2. Die Umsetzung mit Ammoniak	37
a) Die Einwirkung von flüssigem Ammoniak unter Druck	37
b) Die analytische Untersuchung der Reaktionsprodukte	37
c) Die Papierchromatographie der Reaktionsprodukte	38
d) Verbesserte Umsetzung mit Ammoniak und die Untersuchung der Umsetzungsprodukte .	41
e) Der papierchromatographische Nachweis der gebildeten Amide	42
f) Diskussion der Ergebnisse	44
C. Experimenteller Teil	47
I. Die Anlagerungsverbindungen an P_2ONCl_5	47
1. Die Gewinnung des Ausgangsprodukts	47
2. Die Darstellung der Verbindung $2P_2ONCl_5 \cdot SnCl_4$	47
3. Die Darstellung der Verbindung $2P_2ONCl_5 \cdot TiCl_4$	50
4. Die Darstellung der Verbindung $P_2ONCl_5 \cdot SbCl_5$	51
5. Versuche zur Darstellung einer Aluminium- verbindung	54
6. Die Umsetzung von P_2ONCl_5 mit Thionyl- chlorid	55
7. Die Umsetzung von P_2ONCl_5 mit Jodmono- chlorid	56
8. Die Umsetzung von P_2ONCl_5 mit Phosphor- pentachlorid	56
II. Die Versuche zur Darstellung von Monothio - diphosphorsäure - tetramid $P_2O_2S(NH_2)_4$	57

	Seite
1. Die Darstellung von Monothio - diphosphorsäure - tetrachlorid $P_2O_2SCl_4$	57
2. Erste Umsetzung mit Ammoniak	57
3. Zweite Umsetzung mit Ammoniak	59
4. Dritte Umsetzung mit Ammoniak	59
III. Die Umsetzung von schwefelhaltigem Polyphosphorylchlorid mit Ammoniak	62
1. Die Gewinnung des Ausgangsproduktes	62
2. Die Umsetzung mit flüssigem Ammoniak	62
IV. Analysenmethoden	63
V. Bemerkungen zur Papierchromatographie	64
D. Anhang	65
E. Zusammenfassung	67
Literaturangaben	69

A. Einleitung

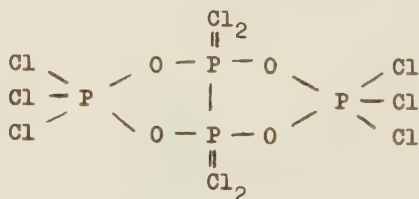
1. Die Identität der Verbindung "P₄O₄Cl₁₀" mit P₂ONCl₅.

Bei der von Geuther und Michaelis⁽¹⁾ beschriebenen Reaktion zwischen Phosphortrichlorid und Distickstofftetroxid wird das Chlorid der Diphosphorsäure P₂O₃Cl₄ erhalten. Klement und Mitarbeiter⁽²⁾ fanden bei der näheren Untersuchung dieser Umsetzung nach verbessertem Arbeitsverfahren noch einige andere Verbindungen, darunter einen höher siedenden Anteil, der zunächst als ein Chlorid mit der Summenformel P₂O₂Cl₅ erkannt wurde. Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol ergaben einen Wert, der der doppelten Summenformel, also P₄O₄Cl₁₀, entsprach. Unter Zugrundelegung der üblichen Oxydationsstufen des Sauerstoffs = 2 und des Chlors = 1 ergibt sich für ein P - Atom die Oxydationsstufe 4,5, d.h. 2 P - Atome sollten 5- und 2 andere 4-wertig sein. Unter diesen Annahmen lassen sich folgende Konstitutionsformeln für die neue Verbindung aufstellen:



Wolf⁽³⁾ glaubte papierelektrophoretisch und durch eine quantitative Bestimmung die Anwesenheit des Phosphors in der Oxydationsstufe +4 bewiesen zu haben. Hydrolyseversuche von E. Rother (unveröffentlicht) ergaben aber keinen

Anhaltspunkt für das Auftreten von Unterdiphosphorsäure. Selbstverständlich hatten schon alle Bearbeiter der neuen Verbindung auf die Anwesenheit von Stickstoff geprüft, der aus dem Ausgangsprodukt N_2O_4 in die Verbindung gelangt sein könnte. Aber alle noch so sorgfältigen Versuche, Stickstoff in Form irgendeiner Sauerstoffverbindung, also positiv geladenen Stickstoff, nachzuweisen, blieben erfolglos. Das kernmagnetische Resonanzspektrum von " $P_4O_4Cl_{10}$ " wurde von E. Fluck auf Bitte von R. Klement im Laboratorium der Monsanto Chemical Company, St. Louis (USA) unter der Leitung von J.R. Van Wazer aufgenommen. Hierüber berichtete E. Fluck am 11.8.1958 brieflich an Prof. R. Klement u.a. wörtlich: "Es ist ein für Verbindungen ABBA typisches Spektrum und ist mit den von Ihnen vorgeschlagenen Formeln (folgen diese wie oben) in Einklang zu bringen, wenn die beiden direkt gebundenen Phosphoratome nur wenig koppeln. Wir sind im Moment noch mit der mathematischen Behandlung des Spektrums beschäftigt ..." Die Ergebnisse dieser mathematischen Behandlung hat R. Klement nicht mehr erhalten. Becke - Goehring⁽⁴⁾ und Mitarbeiter haben selbst mehrere Untersuchungen mit der neuen Verbindung " $P_4O_4Cl_{10}$ " ausgeführt. Sie glaubten das Dekamid $P_4O_4(NH_2)_{10}$ erhalten zu haben, und sie haben für " $P_4O_4Cl_{10}$ " die folgende Strukturformel aufgestellt:

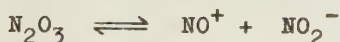
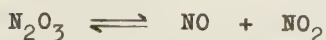
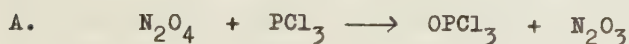


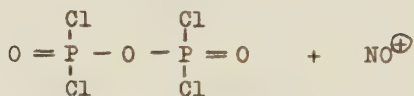
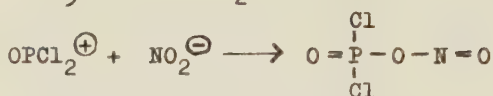
Diese Formel ist unverträglich mit dem IR- und dem Raman-Spektrum⁽⁵⁾, deren Deutung wieder das Vorhandensein einer P - P - Bindung wahrscheinlich machte.

Inzwischen haben Becke - Goehring und Mitarbeiter⁽⁶⁾ bei verschiedenen Umsetzungen von Phosphorpentachlorid mit Stickstoffverbindungen, in denen der Stickstoff eine negative Ladung trägt, wie z.B. mit Diamidophosphorsäure $\text{HPO}_2(\text{NH}_2)_2$ oder mit Hydroxylamin, eine Verbindung erhalten, die eindeutig die Zusammensetzung P_2ONCl_5 aufweist, und deren Konstitutionsformel $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ zu schreiben ist.

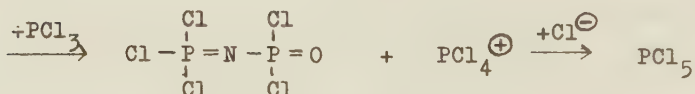
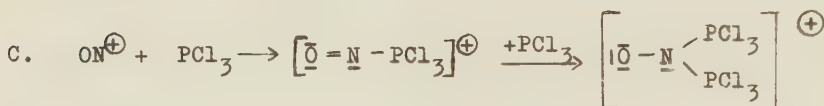
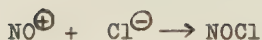
Deren kernmagnetisches Resonanzspektrum, wiederum aufgenommen von E. Fluck und von ihm diskutiert⁽⁷⁾, hat sich nun als vollkommen identisch mit dem nmr-Spektrum von " $\text{P}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}$ " erwiesen. Da nach Becke - Goehring und Mitarbeitern⁽⁸⁾ auch die physikalischen Konstanten der auf zwei verschiedenen Wegen erhaltenen Stoffe identisch sind, so ist kein Zweifel mehr, daß die von Koch^(2b) zum ersten Male erhaltene Verbindung aus der Reaktion von Phosphortrichlorid mit Distickstofftetroxid die Zusammensetzung P_2ONCl_5 hat. Der darin enthaltene Stickstoff hat die Oxydationsstufe -3! Es ist also der positive Stickstoff des N_2O_4 durch PCl_3 unerwarteterweise bis zur Oxydationsstufe -3 reduziert worden. Alle früheren Bearbeiter aus dem Arbeitskreis von Klement haben ebensowenig wie früher Becke - Goehring und ihr Arbeitskreis in " $\text{P}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}$ " auf derartigen Stickstoff geprüft, weil sie seine Existenz für unwahrscheinlich gehalten haben.

Becke - Goehring und Mitarbeiter⁽⁸⁾ geben für diese Reaktion einen möglichen Mechanismus an, der dem Bleikammerprozess nach Seel⁽⁹⁾ analog ist und in seinen ersten Schritten dem von Wolf⁽³⁾ angegebenen folgt:





Diphosphorsäuretetrachlorid



Trichlor - phosphornitrido -
phosphoryl - dichlorid

Becke - Goehring und Mitarbeiter⁽⁸⁾ schreiben jetzt in einer Fußnote, daß das nmr-Spektrum nicht das einer Verbindung ABBA, das eine kompliziertere Struktur haben müßte, sondern ein solches einer Verbindung vom Typus AB sei, ohne die frühere, allerdings nur brieflich mitgeteilte Ansicht von E. Fluck zu erwähnen. Sie geben für das Molekulargewicht der Verbindung $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ sowohl aus Benzol als auch aus Nitrobenzol den Wert 270 bzw. 268 an (ber. 269,2). In unserem Laboratorium sind Molekulargewichtsbestimmungen des " $\text{P}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}$ " in Benzol und Camphen gemacht worden. Alle Bearbeiter haben immer Werte zwischen 533 und 589 gefunden, niemals einen in der Gegend von 270 liegenden. Insbesondere E. Rother⁽¹⁰⁾ fand Werte, die fast ausschließlich um 549

lagen und mit den für " $P_4O_4Cl_{10}$ " berechneten sehr gut übereinstimmten. Der Grund für diese Abweichungen zwischen den Werten beider Laboratorien ist ungeklärt (siehe auch S. 11).

2. Zielsetzungen dieser Arbeit

a) Die Darstellung von Anlagerungsverbindungen an P_2ONCl_5 und deren Untersuchung.

K.H. Wolf⁽³⁾ konnte aus " $P_4O_4Cl_{10}$ " und Zinntetrachlorid eine farblose kristalline Verbindung darstellen, der er die Formel $[P_4O_4Cl_8][SnCl_6]$ gab. Die folgenden Versuche gelten nun der Darstellung analoger Verbindungen und deren Untersuchung, insbesondere im Hinblick auf die inzwischen festgelegte Zusammensetzung der Ausgangssubstanz P_2ONCl_5 .

b) Versuche zur Darstellung der Verbindung $P_2O_2S(NH_2)_4$ aus $P_2O_2SCl_4$ und Ammoniak.

R. Klement und L. Benek⁽¹¹⁾ hatten aus Diphosphorsäuretetra-
chlorid $P_2O_3Cl_4$ durch Umsetzung mit Ammoniak das Tetramid $P_2O_3(NH_2)_4$ dargestellt. Ebenso konnten M. Goehring und K. Niedenzu⁽¹²⁾ das Amid durch Umsetzung von $P_2O_3Cl_4$ mit überschüssigem verflüssigten Ammoniak erhalten.

E. Rother⁽¹³⁾ gewann durch Umsetzung von Phosphor(V)-oxid mit Thiophosphoryltrichlorid im Bombenrohr ein Gemisch von kondensierten Phosphoryl - thiophosphoryl - chloriden, aus dem er unter anderem die Verbindung $P_2O_2SCl_4$ abtrennen konnte. Dieses, dem $P_2O_3Cl_4$ analoge Thioprodukt wird mit Ammoniak unter verschiedenen Bedingungen umgesetzt, um das entsprechende Thiotetramid $P_2O_2S(NH_2)_4$ zu erhalten.

- c) Die Umsetzung des schwefelhaltigen Polyphosphorylchlorids aus der Reaktion zwischen Phosphor(V)-oxid und Thiophosphoryltrichlorid mit Ammoniak.

Bei der Umsetzung zwischen Phosphor(V)-oxid und Thiophosphoryltrichlorid⁽¹³⁾ bleibt nach dem Abdestillieren der flüssigen Anteile eine dunkle, harzartige, sehr spröde Masse zurück, die teilweise mit etwas abgeschiedenen Schwefel durchsetzt ist.

Eine ähnliche Substanz entsteht als Nebenprodukt bei der Reaktion zwischen Phosphortrichlorid und Distickstofftetroxid, die in der Diplomarbeit näher untersucht wurde⁽¹⁴⁾. Bei deren Umsetzung mit flüssigem Ammoniak konnte eine Aufspaltung der P - O - P - Ketten durch Ammonolyse unter Entstehung von Ammoniumdiamidophosphat festgestellt werden. Ähnliche Untersuchungen werden zum Vergleich mit den schwefelhaltigen Rückständen durchgeführt.

- d) Versuche zur Gewinnung von Tetrahydrofuran- bzw. Dioxansalzen verschiedener Phosphorsäuren.

Abschließend werden noch einige Versuche zur Darstellung von Tetrahydrofuran- bzw. Dioxansalzen verschiedener Phosphorsäuren gemacht. O. Koch^(2b) konnte ein Dioxansalz der Monothiophosphorsäure darstellen und letztere dadurch stabilisieren. Ähnliche Versuche werden kurz beschrieben.

B. Theoretischer Teil

I. Die Anlagerungsverbindungen an Trichlor - phosphor - nitrido - phosphoryl - dichlorid P_2ONCl_5 .

1. Die Anlagerungsverbindung von P_2ONCl_5 mit Zinntetrachlorid.

Bei der Zugabe einer Lösung von Zinntetrachlorid in absolutem Tetrachlorkohlenstoff zu einer Lösung des " $P_4O_4Cl_{10}$ " in abs. Tetrachlorkohlenstoff hat Wolf⁽³⁾ sofort einen Niederschlag von farblosen, nadelförmigen Kristallen erhalten, deren Analyse ergeben hat:

$$P : Sn : Cl : O = 4 : 1,04 : 14,1 : 4,15$$

Dieses Atomverhältnis deutet also auf eine Verbindung der Zusammensetzung $P_4O_4Cl_{14}Sn$ hin. Bei der Neigung des Zinntetrachlorids Hexachlorostannate zu bilden, ist es sehr wahrscheinlich, daß eine salzartige Verbindung der Zusammensetzung $[P_4O_4Cl_8][SnCl_6]$ entstanden ist. Da Wolf jedoch die richtige Zusammensetzung des Ausgangsproduktes nicht gekannt hat, kommt Stickstoff in seinen Betrachtungen nicht vor.

Bei der Wiederholung des Versuchs von Wolf unter den gleichen Bedingungen und in etwas abgeänderter Versuchsanordnung ist wieder ein farbloses, kristallines Produkt erhalten worden, das folgendes Atomverhältnis unter Berücksichtigung des Stickstoffgehaltes des Ausgangsproduktes aufweist:

$$P : Sn : Cl : N : O = 4 : 0,96 : 14,36 : 2,04 : 1,96$$

Das Verhältnis entspricht also der Summenformel $P_4O_2N_2Cl_{14}Sn$ oder $[P_2ONCl_4]_2 [SnCl_6]$. Die Ausbeute bei diesem Versuch beträgt 69% der Theorie, bezogen auf P_2ONCl_5 .

Zum Vergleich werden die Werte für die einzelnen Bestandteile der Verbindung gemäß der früheren falschen Formulierung als $[P_4O_4Cl_8][SnCl_6]$ und der jetzigen richtigen als $[P_2ONCl_4]_2[SnCl_6]$ gegenübergestellt:

Tabelle 1

	$[P_4O_4Cl_8][SnCl_6]$	$[P_2ONCl_4]_2[SnCl_6]$
Formelgewicht	803	799
P	15,43 %	15,50 %
Sn	14,78 %	14,86 %
Cl	61,82 %	62,14 %
O	7,97 %	4,00 %
N	—	3,50 %

Bei einem zweiten Versuch mit etwas einfacherer Apparatur fallen beim Zutropfen der Zinntetrachloridlösung unter gleichzeitigem Rühren schöne farblose Kriställchen aus, die unter dem Mikroskop als Nadelchen zu erkennen sind. Beim Umkristallisieren aus absolutem Tetrachlorkohlenstoff, in dem auch diese Umsetzung durchgeführt worden ist, bilden sich schöne farblose Nadeln, die schon mit bloßem Auge erkennbar sind. Die Ausbeute konnte auf 78% d. Th. gesteigert werden.

Die Analysen dieser umkristallisierten Verbindung ergeben folgendes Atomverhältnis:

$$P : Sn : Cl : N : O = 4 : 0,96 : 14,20 : 2,04 : 2,20$$

Die gute Übereinstimmung mit der Summenformel $P_4O_2N_2Cl_{14}Sn$ beweist, daß die Substanz beim Umkristallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff unverändert bleibt.

Bei weiteren Versuchen zur Darstellung des Zinnsalzes konnte noch eine Erhöhung der Ausbeute bis zu 85% erreicht werden.

Die Verbindung ist sehr hygroskopisch und zerläuft an feuchter Luft zu einem farblosem Öl, wobei intensiver Geruch nach Salzsäure und Rauchentwicklung auftritt. Sie läßt sich nicht sublimieren, da kurz oberhalb des Schmelzpunktes Zersetzung unter Abspaltung von Salzsäure und Phosphoroxychlorid eintritt. Der Schmelzpunkt liegt bei 117°C . Die Schmelze wird bei Belichtung mit Hg-Licht bald hellbraun, und es entwickelt sich ein Gas (nach unveröffentlichten Versuchen von M. Baudler, Köln, zwecks Aufnahme des Raman - Spektrums). Die Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln ist in Tabelle 2 auf Seite 15 angegeben.

2. Die Anlagerungsverbindung von P_2ONCl_5 mit Titan-tetrachlorid.

Wie Zinntetrachlorid hat auch Titan-tetrachlorid eine große Neigung, aus Chlorverbindungen 2 Chloratome zu einem komplexen Hexachlorotitanat - Anion anzulagern. Daher sollte Titan-tetrachlorid mit P_2ONCl_5 eine Verbindung der Zusammensetzung $[\text{P}_2\text{ONCl}_4]_2 [\text{TiCl}_6]$ bilden können.

Die Reaktion der beiden Komponenten wird wieder in absolutem Tetrachlorkohlenstoff durchgeführt. Es fällt sogleich ein gelber Niederschlag aus. Die Ausbeute beträgt 87% der Theorie.

Die Analysen ergeben folgendes Atomverhältnis:

$$\text{P} : \text{Ti} : \text{Cl} : \text{N} : \text{O} = 4 : 0,96 : 14,12 : 2,0 : 2,12$$

Dieses entspricht also der zu erwartenden Verbindung der Summenformel $\text{P}_4\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_{14}\text{Ti}$ oder $[\text{P}_2\text{ONCl}_4]_2 [\text{TiCl}_6]$.

Die Titanverbindung kann wegen ihrer geringen Löslichkeit nicht aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert werden. Besser geeignet ist Schwefelkohlenstoff, doch löst sich auch hierin nur wenig Substanz.

Die Verbindung schmilzt bei 102°C . Sie ist sehr hygroskopisch und zersetzt sich an feuchter Luft, wobei Geruch nach Salzsäure auftritt. Über die Löslichkeit siehe Tab. 2 Seite 15.

Bei der Molekulargewichtsbestimmung treten hier insofern Schwierigkeiten auf, als die Verbindung sowohl in Benzol als auch in Nitrobenzol sehr schwer löslich ist. In Nitrobenzol ist ein Molekulargewicht von im Mittel 674 gefunden worden (ber. 728).

Ob die etwas zu niedrigen Werte der Molekulargewichte der Titanverbindung und der folgenden Antimonverbindung (siehe Seite 11) in Nitrobenzol auf eine elektrolytische Dissoziation zurückgeführt werden müssen, ist noch ungeklärt.

3. Die Anlagerungsverbindung von P_2ONCl_5 mit Antimonpentachlorid.

Bei der großen Neigung des Antimonpentachlorids Hexachloroantimonate zu bilden, ist zu erwarten, daß es mit P_2ONCl_5 im Molverhältnis 1 : 1 unter Bildung einer Verbindung der Zusammensetzung $[\text{P}_2\text{ONCl}_4] [\text{SbCl}_6]$ zu reagieren vermag.

Bei der unter denselben Bedingungen wie vorher durchgeführten Umsetzung wird im Gegensatz zur Zinnverbindung, die sofort ausfällt, hier keine Veränderung des Reaktionsgemisches beobachtet. Erst nach eintägigem Stehen bilden sich schöne, teilweise sehr große, farblose Kristalle, deren Schmelzpunkt bei 93°C liegt. Die Ausbeute beträgt 74% und konnte bei weiteren Versuchen nicht mehr gesteigert werden.

Die Verbindung ist ebenfalls sehr hygroskopisch, sie zersetzt sich an feuchter Luft, wobei Geruch nach Salzsäure auftritt. Bei dem Versuch, die Verbindung zu sublimieren, tritt weitgehende Zersetzung ein. Es bildet sich Phosphoroxychlorid, das an seinem intensiven Geruch zu erkennen ist.

Das Produkt fällt schon bei der Darstellung in sehr reiner Form an, wie Analysen der rohen und der umkristallisierten Substanz erkennen lassen. Die Analysen ergeben ein Atomverhältnis von:

$$P : Sb : Cl : N : O = 2 : 0,92 : 10,0 : 1,02 : 0,92$$

Daraus ergibt sich die Zusammensetzung der Verbindung aufgrund des Ausgangsverhältnisses von 1 Mol P_2ONCl_5 auf 1 Mol $SbCl_5$ entsprechend der Formel $[P_2ONCl_4] [SbCl_6]$.

Für eine Verbindung dieser Zusammensetzung errechnet sich das Molekulargewicht 568,27. Etwa dieser Wert, nämlich 505 als Mittel, wird erreicht, wenn als Lösungsmittel Nitrobenzol verwendet wird. Wird die Molekulargewichtsbestimmung aber mit Benzol als Lösungsmittel ausgeführt, so wird etwa der doppelte Wert, nämlich 1070 gefunden (theoretisch 1136). Hieraus ist auf eine Dimerisierung der Verbindung in dem unpolaren Lösungsmittel Benzol zu schließen. In dem polaren Lösungsmittel Nitrobenzol hingegen liegt die Verbindung im monomolekularen Zustand vor.

Ähnliche Verhältnisse treten auch bei der Molekulargewichtsbestimmung der Verbindung " $P_4O_4Cl_{10}$ " bzw. P_2ONCl_5 auf (siehe Seite 4). E. Rother⁽¹⁰⁾ und K.H. Wolf⁽³⁾ fanden bei Bestimmungen in Benzol bzw. Camphen Werte, die bei durchschnittlich 550 liegen, also dem doppelten Molekulargewicht entsprechen, während M. Becke - Goehring und Mitarbeiter⁽⁸⁾ das einfache Molekulargewicht für P_2ONCl_5 angeben.

Eine Erklärung für dieses Verhalten läßt sich aus der Mesomeriebeziehung der P - N - P - Bindung des P_2ONCl_5 geben, die eine Dimerisierung sowohl des P_2ONCl_5 selbst, als auch der Anlagerungsverbindung mit Antimonpentachlorid, die im Molverhältnis 1 : 1 vorliegt, bewirken könnte. Bei den Verbindungen von P_2ONCl_5 mit Zinn- bzw. Titan-tetrachlorid, deren Molverhältnisse 2 : 1 sind, ist diese Erscheinung nicht zu beobachten.

4. Versuche zur Darstellung einer Aluminiumverbindung.

Diese Umsetzungen werden in verschiedenen Molverhältnissen durchgeführt, wobei in ätherischer Lösung gearbeitet wird, um das Aluminiumchlorid in Lösung zu bringen.

Bei einem Versuch im Molverhältnis 1 : 1 kann zwar die Abscheidung eines Öls während des Zutropfens der Aluminiumchloridlösung beobachtet werden, doch gelingt es nicht, dieses Öl kristallin zu erhalten. Es löst sich nicht in Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther, dagegen ist es in Benzol gut löslich. Allerdings kann es aus dieser Lösung nach dem Abdampfen des Lösungsmittels nur wieder als Öl gewonnen werden. Auch in der Kälte - es wurde eine Woche im Kühlschrank stehen gelassen - entsteht kein festes Produkt. Bei dem Versuch, die nach dem Abziehen des Lösungsmittels zurückbleibende ölige Flüssigkeit zu destillieren, tritt Zersetzung ein. Man erhält wieder einen Teil des Ausgangsproduktes P_2ONCl_5 zurück.

Bei einer Umsetzung im Verhältnis 2 Mol P_2ONCl_5 auf 1 Mol $AlCl_3$ kann beim Zutropfen der Aluminiumchloridlösung wieder die Abscheidung eines gelblichen Öls beobachtet werden, jedoch sind hier auch geringe Mengen eines festen weißen Produktes zu erkennen. Dieses Reaktionsgemisch wird sofort in den Kühlschrank gegeben und bleibt dort acht Wochen stehen. Es bildet sich ein festes weißes Produkt, das aber aus keinem der gebräuchlichen Lösungsmittel umkristallisiert werden kann, so daß die Analysen mit dem Rohprodukt gemacht werden müssen. Wie das Atomverhältnis, das aus dem Mittelwert von drei Analysen errechnet wird, zeigt, kann keine einwandfrei definierte Formel aufgestellt werden:

$$P : Al : Cl : N : O = 2,0 : 0,76 : 6,66 : 1,04 : 0,98$$

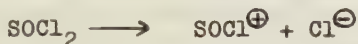
Jedoch deuten die gefundenen Werte auf eine Verbindung der Formel P_2ONCl_8Al oder $[P_2ONCl_4] [AlCl_4]$ hin, wie sie aufgrund der Ausgangsprodukte erwartet werden kann.

Die feste weiße Substanz ist sehr leicht zersetzlich, sie wird nach kurzer Zeit an feuchter Luft sehr zäh und zerfließt, wobei intensiver Geruch nach Salzsäure auftritt.

5. Umsetzungen von P_2ONCl_5 mit Thionylchlorid, Jodmonochlorid und Phosphorpentachlorid.

a) Thionylchlorid

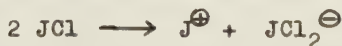
Durch diese Versuche soll festgestellt werden, ob aufgrund der Dissoziation des Thionylchlorids gemäß



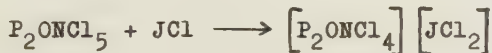
die Bildung einer Verbindung mit P_2ONCl_5 in irgendeiner Form möglich ist. Dies scheint jedoch sehr unwahrscheinlich, da Thionylchlorid ähnlich wie Phosphoroxychlorid und auch P_2ONCl_5 mit Antimonpentachlorid z.B. unter Abgabe eines $Cl^{\ominus}$ -Ions zu reagieren vermag. Die Umsetzung wird in absolutem Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel für beide Komponenten durchgeführt. Es tritt keine Reaktion ein, und die Ausgangssubstanzen können bei der Aufarbeitung des Gemisches wieder zurückgewonnen werden, was die vorhin geäußerte Annahme bestätigt.

b) Jodmonochlorid

Bei der Dissoziation des Jodmonochlorids gemäß



entsteht ein JCl_2 -Anion, dessen Bildung auch eine Reaktion mit P_2ONCl_5 nach der Gleichung



möglich machen müßte. Diese Annahme trifft aber nicht zu, denn bei der Umsetzung in absolutem Petroläther kann keine Reaktion beobachtet werden. Man erhält das P_2ONCl_5 vermischt

mit Jodmonochlorid fast quantitativ zurück.

c) Phosphorpentachlorid

Wie Antimonpentachlorid mit P_2ONCl_5 eine Verbindung einzugehen vermag, sollte auch Phosphorpentachlorid damit im Molverhältnis 1 : 1 nach folgender Gleichung reagieren können:



Die Umsetzung jedoch, die in absolutem Tetrachlorkohlenstoff durchgeführt wird, führt nicht zu dem gewünschten Ergebnis. Die beiden Komponenten reagieren nicht miteinander. Zieht man einen Teil des Lösungsmittels ab, beginnt Phosphorpentachlorid auszufallen, das man nach völliger Entfernung des Lösungsmittels neben P_2ONCl_5 zurückgewinnen kann.

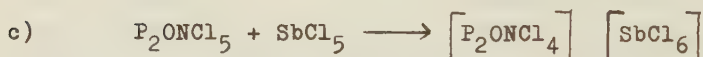
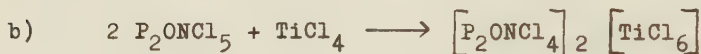
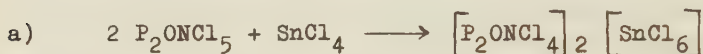
Tabelle 2

Zusammenstellung der Löslichkeitsverhältnisse

Verbindung Lösungsmittel	Zinnsalz	Titansalz	Antimonsalz
Tetrachlor- kohlenstoff	beim Erwärmen gut löslich	selbst beim Erhitzen sehr schwer löslich	beim Erwärmen gut löslich
Äthanol	gut löslich	gut löslich	gut löslich
Chloroform	gut löslich	unlöslich	gut löslich
Schwefel- kohlenstoff	beim Erwärmen leicht löslich	nach längerem Kochen löslich	gut löslich mit leichter Gelbfärbung
Xylol	beim Erwärmen löslich	beim Erwärmen löslich	unter inten. Gelbf. löslich
Benzol	gut löslich	beim Erwärmen löslich	gut lösl. unter schwach. Gelbf.
Nitrobenzol	gut löslich	schwer lösl.	gut löslich
Äther	schwer lösl.	unlöslich	unlöslich
Thionylchlorid	gut löslich	bei leichtem Erwärmen lösl.	gut löslich

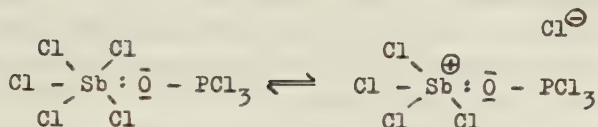
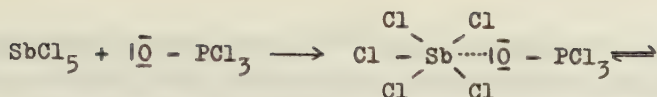
6. Betrachtungen über den Bau der Verbindungen.

Für die Darstellung der Salze werden die nachstehenden Reaktionsgleichungen zugrunde gelegt:

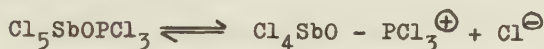


Die erhaltenen Analysenwerte und die sich daraus ergebenden Atomverhältnisse sprechen für die jeweils angeführten Formeln der Verbindungen, mit denen auch die bei den Molekulargewichtsbestimmungen gefundenen Molekülgrößen übereinstimmen. Doch geben diese Daten noch keine Auskunft über die Struktur der Salze. Leider können keine Ramanspektren erhalten werden, da die Verbindungen bereits knapp oberhalb des Schmelzpunktes Zersetzung erleiden und somit Untersuchungen in der Schmelze nicht möglich sind. So sollen hier einige Vorschläge für den Bau der Moleküle zur Diskussion gestellt werden, vor allem im Hinblick auf Untersuchungen über sehr ähnliche Verbindungen.

Zinntetrachlorid, Titan-tetrachlorid und Antimonpentachlorid zeigen allgemein die Tendenz zur Erhöhung der Koordinationszahl vor allem unter Bildung oktaedrischer Einheiten. So ist eine Verbindung $\text{SbCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$ ⁽¹⁵⁾ seit langem bekannt. Gutmann⁽¹⁶⁾ hat diese Verbindung als $\text{POCl}_2^{\oplus} \text{SbCl}_6^{\ominus}$ aufgefaßt, die in Lösung entsprechend in die Ionen $\text{POCl}_2^{\oplus}$ und $\text{SbCl}_6^{\ominus}$ ⁽¹⁷⁾ dissoziieren sollte. Dagegen formulierte Groeneveld⁽¹⁸⁾ die Verbindung mit Sauerstoffkoordination am Antimonatom als $\text{Cl}_5\text{SbOPCl}_3$ und hält folgende Gleichgewichte für möglich:

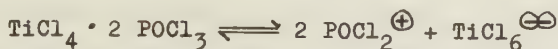


Die Annahme von Groeneveld wurde von Lindqvist⁽¹⁹⁾ durch röntgenographische Strukturaufklärung bestätigt, wobei die beobachtete elektrische Leitfähigkeit der Lösung in Phosphoroxychlorid durch eine Dissoziation gemäß



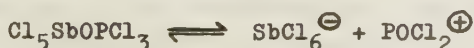
wie sie auch Groeneveld angibt, erklärt wäre.

Gutmann⁽¹⁶⁾ formuliert auch eine Verbindung des Titan-tetrachlorids mit Phosphoroxychlorid wie folgt:



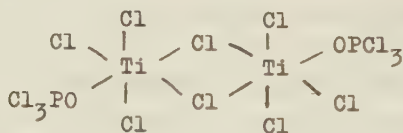
In dem System Zinntetrachlorid - Phosphoroxychlorid treten zwei Verbindungen auf, nämlich $\text{SnCl}_4 \cdot \text{POCl}_3$ ⁽²⁰⁾ und $\text{SnCl}_4 \cdot 2 \text{POCl}_3$ ⁽²¹⁾, wobei diese mit dem Molverhältnis 1 : 2 dem auf Seite 7 beschriebenen Zinnsalz entspräche.

Im Arbeitskreis von V. Gutmann wurden an Hand von Leitfähigkeitsmessungen vor allem die Bindungsverhältnisse der Verbindung $\text{SbCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$ bzw. $\text{Cl}_5\text{SbOPCl}_3$ untersucht. V. Gutmann und M. Baaz⁽²²⁾ kommen dabei zu dem Ergebnis, daß ein Gleichgewicht zwischen Chlor- und Sauerstoffkoordination vorliegt, das jedoch stark auf die Seite des Chlorokomplexes verschoben ist, nach folgendem Schema:



I. Lindqvist und Mitarbeiter⁽²³⁾ konnten durch Umsetzung von Diphosphorsäuretetrachlorid $P_2O_3Cl_4$ mit Antimonpentachlorid und Zinntetrachlorid zwei neue Verbindungen der Zusammensetzung $2 SbCl_5 \cdot P_2O_3Cl_4$ und $SnCl_4 \cdot P_2O_3Cl_4$ darstellen, die zeigen, daß im $P_2O_3Cl_4$ die Sauerstoffatome beider Phosphorylgruppen, nicht aber das Brückensauerstoffatom als Donoren fungieren können.

In einer weiteren Arbeit über diese Verbindungsgruppe untersuchten C.I. Brändén und I. Lindqvist⁽²⁴⁾ die Kristallstruktur von $(TiCl_4 \cdot POCl_3)_2$. Diese Additionsverbindung ist mit doppelten Cl - Brücken zwischen den beiden Titanatomen des dimeren Moleküls aufgebaut:



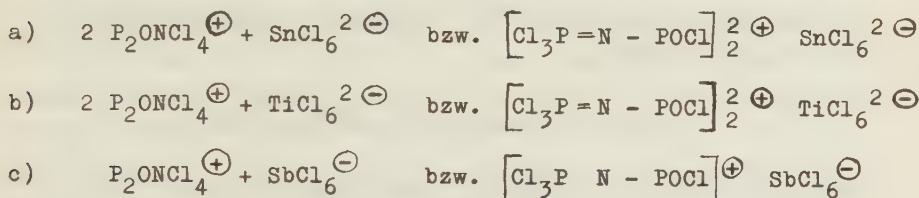
Während sich die Struktur des Phosphoroxychlorids in der Verbindung nicht wesentlich ändert, besitzt das Acceptor-Molekül $TiCl_4$ nicht mehr tetraedrische, sondern oktaedrische Koordination, wobei das Sauerstoffatom des $POCl_3$ als Donoratom wirkt.

Zu erwähnen ist auch eine Arbeit von D.S. Payne⁽²⁵⁾, der bei der Untersuchung von Verbindungen des Typs $2 POCl_3 \cdot SnCl_4$ und $2 POCl_3 \cdot TiCl_4$ eine Chlorkoordination für wahrscheinlicher hält, während R. Gut und G. Schwarzenbach⁽²⁶⁾ für die von ihnen dargestellten Verbindungen $NbCl_5 \cdot POCl_3$ und $TaCl_5 \cdot POCl_3$ wiederum Sauerstoffkoordination annehmen.

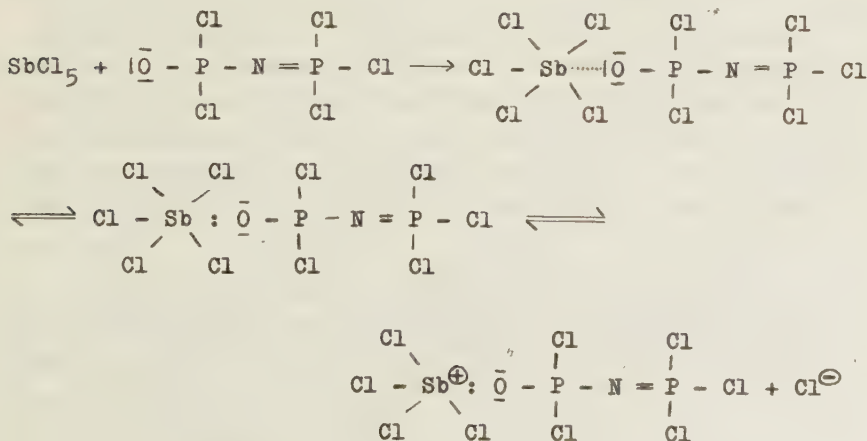
Wendet man diese Befunde als Diskussionsgrundlage auf die mit P_2ONCl_5 dargestellten Substanzen an, so sollten aufgrund der ähnlichen Zusammensetzung entsprechende Verhältnisse vorliegen. Ob Sauerstoff- oder Chlorkoordination

angenommen werden muß, kann hier nicht entschieden werden, jedoch dürfte ein Gleichgewicht zwischen beiden, das mehr auf der Seite des Chlorokomplexes liegt, sehr wahrscheinlich sein. Dafür spricht auch, daß der Sauerstoff wegen der hohen Elektronegativität des Chlors, das ebenfalls am Phosphor gebunden ist, kaum ein starker Elektronendonator sein kann. Außerdem neigt der Sauerstoff zur Mehrfachbindung, was mit einer Abnahme der Aktivität verbunden ist.

Wenn man der Ausgangssubstanz P_2ONCl_5 die von Becke - Goehring und Mitarbeitern⁽⁶⁾ aufgestellte Konstitutionsformel zugrunde legt, hätten die Verbindungen im Falle einer Chlorkoordination folgende Konstitutionen:

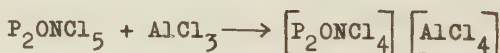


Am Beispiel der Antimonverbindung soll die Formulierung für die Sauerstoff-Koordination und deren Dissoziation erörtert werden:



V. Gutmann⁽²⁷⁾ bezeichnet die mit Phosphoroxychlorid dargestellten Anlagerungsverbindungen als Solvosäuren, da sie zur Bildung des positiven " $\text{POCl}_2^{\oplus}$ " - Ions befähigt sind. In analoger Weise können die Additionsverbindungen mit P_2ONCl_5 Solvosäuren genannt werden, da sie das " $\text{P}_2\text{ONCl}_4^{\oplus}$ " - Ion zu bilden vermögen, das ebenso wie das " $\text{POCl}_2^{\oplus}$ " - Ion bisher nicht isoliert werden konnte.

Die Versuche zur Darstellung einer Aluminiumverbindung führten bei Verwendung eines Überschusses an P_2ONCl_5 zu einer Substanz, deren Analysen auf eine Verbindung der Formel $\text{P}_2\text{ONCl}_8\text{Al}$ oder $[\text{P}_2\text{ONCl}_4][\text{AlCl}_4]$ hindeuten (siehe Seite 12). Für die Bildung dieses Salzes sollte aber aufgrund der folgenden Reaktionsgleichung ein Molverhältnis von 1 : 1 genügen:



Wie auf Seite 12 beschrieben wurde, konnte jedoch bei diesem Mengenverhältnis kein festes Produkt erhalten werden, sondern nur eine ölige Flüssigkeit, die nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

II. Versuche zur Darstellung von Monothio - diphosphorsäure - tetramid $P_2O_2S(NH_2)_4$.

1. Einführung:

Aus dem bei der Umsetzung zwischen Distickstofftetroxid und Phosphortrichlorid unter anderem entstehenden Chlorid der Diphosphorsäure $P_2O_3Cl_4$ konnten R. Klement und I. Benek⁽¹¹⁾ durch Umsetzung mit Ammoniak in Chloroform das Tetramid der Zusammensetzung $P_2O_3(NH_2)_4$ erhalten. Sie hatten in absolutes Chloroform Ammoniak, das durch Ätznatron getrocknet war, eingeleitet und eine Lösung von $P_2O_3Cl_4$ in Chloroform zugetropft. Das dabei entstehende weiße Produkt wurde durch flüssiges Ammoniak vom beigemengten Ammoniumchlorid befreit, und so konnte das Tetramid in guter Reinheit erhalten werden.

M. Goehring und K. Niedenzu⁽¹²⁾ gewannen das Tetramid, indem sie zu überschüssigem verflüssigten Ammoniak unter dauernder Kühlung das Chlorid der Diphosphorsäure langsam zutropften und das dem Amid anhaftende Ammoniumchlorid mit flüssigem Ammoniak entfernten.

Nun gelang es E. Rother⁽¹³⁾, aus einem Gemisch von kondensierten Phosphoryl - thiophosphoryl - chloriden, das bei der Reaktion von Phosphor(V)-oxid und Thiophosphoryltrichlorid entsteht, eine schwefelhaltige Verbindung der Zusammensetzung $P_2O_2SCl_4$ abzutrennen, deren Konstitution der der Verbindung $P_2O_3Cl_4$ sehr ähnlich ist, und die als das Chlorid einer Monothiodiphosphorsäure angesehen werden kann.

So liegt nun der Gedanke nahe, mit dieser schwefelhaltigen Verbindung unter ähnlichen Bedingungen zu versuchen, das Amid $P_2O_2S(NH_2)_4$ darzustellen. Die Umsetzung müßte gemäß der Gleichung:



vorgenommen werden. Da wegen der größeren Labilität der Thioverbindungen die Umsetzung mit flüssigem Ammoniak zu Zersetzung führen könnte, sind die Versuche in Lösung von Chloroform ausgeführt worden.

2. Versuch 1

Beim Zutropfen einer Lösung von $P_2O_2SCl_4$ in absolutem Chloroform in das mit Ammoniak gesättigte vorgelegte Chloroform fällt sogleich ein weißer Niederschlag aus, der sich jedoch bald zu festen Klumpen zusammenballt. Diese werden abgesaugt und nach dem Pulverisieren unter Feuchtigkeitsausschluß zur Entfernung des Ammoniumchlorids mit flüssigem Ammoniak extrahiert. Nach mehrmaligem Auswaschen hat sich der größte Teil der Substanz gelöst, so daß in der Apparatur nur noch etwa $1/10$ der Menge des Ausgangsprodukts vorhanden ist, das aber immer noch chlorhaltig ist. Das bei der Umsetzung entstandene Tetramid scheint sich also fast ebenso leicht in flüssigem Ammoniak zu lösen wie das Ammoniumchlorid.

Die in der Extraktionsapparatur zurückgebliebene Substanz, bei der es sich also um das erwartete Tetramid handeln müßte, ergibt im Mittel folgende Analysenwerte:

$$N = 34,02 \% \quad P = 20,63 \% \quad S = 4,68 \%$$

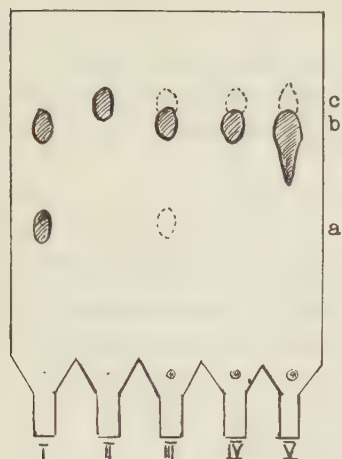
Die für die Verbindung $P_2O_2S(NH_2)_4$ errechneten Werte sind:

$$N = 29,47 \% \quad P = 32,60 \% \quad S = 16,87 \%$$

Wie man sieht, stimmen diese Werte auch nicht annähernd überein, wobei besonders der sehr niedrige Schwefelwert auf einen störenden Verlauf der Reaktion hindeutet.

Um Hinweise über die Zusammensetzung dieser Substanz zu erhalten, wird das Produkt papierchromatographisch nach dem aufsteigenden Verfahren untersucht.

Abb. 1



Laufmittel nach Ebel (siehe S. 64)

Bahn I : Vergleichssubstanz^{x)}

a, b

Bahn II : Vergleichssubstanz c

Bahn III : Amidiertes $P_2O_2SCl_4$

Bahn IV : Wie Bahn III

Bahn V : Wie Bahn III, nur
größere Menge

(besprüht mit Molybdatreagenz)

Wie Abb. 1 zeigt, kann nur Diamidophosphat nachgewiesen werden (Bahn III u. IV). Ein kaum zu erkennender Fleck ist in Höhe des Diamidothiophosphats und des Monophosphats (Bahn III) zu sehen (durch punktierte Kreise angezeigt).

Diese analytischen und chromatographischen Befunde deuten darauf hin, daß bei diesem Versuch bereits eine Hydrolyse stattgefunden haben muß, die nur durch Feuchtigkeit Zutritt während der Reaktion verursacht sein kann.

Die mit flüssigem Ammoniak aus dem Ausgangsprodukt ausgewaschene erste Fraktion geht als gelbliche Lösung über, die nach dem Abdampfen des Ammoniaks sehr sirupös wird und erst nach einiger Zeit erhärtet. Die hierfür gefundenen Schwefel- und Phosphorwerte

$$S = 12,48 \% \quad P = 15,53 \%$$

lassen vermuten, daß das bei der Umsetzung vielleicht entstandene Monothio - diphosphorsäure - tetramid bzw. die

^{x)} In den Abbildungen 1 - 9 bezeichnen die Buchstaben folgende Vergleichssubstanzen:

a = Monophosphat

b = Diamidophosphat

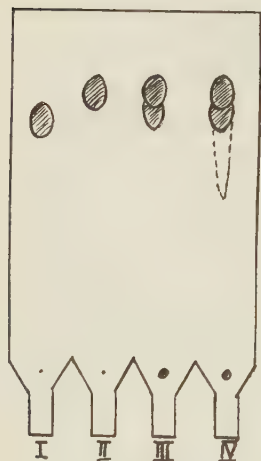
c = Diamidothiophosphat

d = Phosphorthiotriamid

durch Hydrolyse gebildeten Zersetzungsprodukte in flüssigem Ammoniak löslich sind.

Ein Chromatogramm nach dem aufsteigenden Verfahren zeigt zu etwa gleichen Teilen Diamidophosphat und Diamidothiophosphat und bestätigt somit die oben geäußerte Vermutung.

Abb. 2



Laufmittel nach Ebel (siehe S. 64)

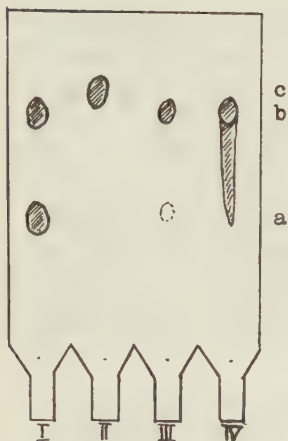
- Bahn I : Vergleichssubstanz b
 Bahn II : Vergleichssubstanz c
 Bahn III : Mit fl. Ammoniak übergezogene Lösung
 Bahn IV : Wie Bahn III
 (besprüht mit Molybdatreagenz)

Die mit flüssigem Ammoniak erhaltene zweite Fraktion bleibt nach dem Abdampfen des Ammoniaks als weiße Substanz zurück, die im Hochvakuum von noch anhaftendem Ammoniak befreit wird. Ihre Analysen ergeben einen hohen Stickstoff- und Chlorgehalt. Dieser stammt von dem mit Ammoniak ausgewaschenen Ammoniumchlorid, das, wie der niedrige Phosphorwert zeigt, noch etwas Diamidophosphat enthält. Dieses kann papierchromatographisch nach dem aufsteigenden Verfahren nachgewiesen werden (Abb. 3, Bahn III).

P = 6,75 % Cl = 59,46 % N = 31,55 %

N : Cl = 1 : 0,73

Abb. 3



Laufmittel nach Ebel (siehe S. 64)

Bahn I : Vergleichssubstanz a, b

Bahn II : Vergleichssubstanz c

Bahn III : Mit fl. Ammoniak übergezogene zweite Fraktion

Bahn IV : Wie Bahn III, nach längerem Stehen

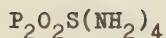
(besprüht mit Molybdatreagenz)

Diese analytischen und chromatographischen Ergebnisse zeigen, daß zur Darstellung des Tetramids der Thio - diphosphorsäure ein Arbeiten unter strengstem Feuchtigkeitsausschluß unbedingt erforderlich ist. Es tritt sonst sofort Zersetzung zu Diamidophosphat und Diamidothiophosphat ein. Eine Erklärung für das Auftreten dieser Verbindungen bei der Hydrolyse wird auf Seite 33 gegeben.

3. Versuch 2

Auf den aus Versuch 1 (Seite 22) gewonnenen Erkenntnissen aufbauend, wird das in Chloroform einzuleitende Ammoniak durch zwei Trockentürme mit Ätznatron geleitet, um eine wirksamere Entfernung der Feuchtigkeit zu erreichen. Beim Zutropfen der $P_2O_2SCl_4$ -Lösung fällt sofort wieder eine weiße Substanz aus, die keine Klumpen bildet und nach dem Absaugen unter Feuchtigkeitsausschluß im Vakuum von noch anhaftendem Chloroform befreit wird.

Bei der Extraktion mit flüssigem Ammoniak bleibt ein weißes Produkt zurück, dessen Analysenwerte dem erwarteten Tetramid näher kommen:



Formelgewicht 190,0

Berechnet: P = 32,60 %

Gefunden: P = 26,02 %

S = 16,87 %

S = 10,34 %

N = 29,47 %

N = 30,27 %

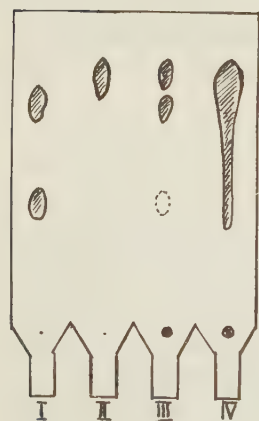
P : S : N = 2 : 1 : 4

P : S : N = 2 : 0,76 : 5,14

Auch diese Substanz ist nicht völlig chloridfrei, da die Extraktion abgebrochen wurde, nachdem sich der größte Teil des Ausgangsprodukts in flüssigem Ammoniak gelöst hatte. Die abweichenden Phosphor- und Schwefelwerte lassen sich durch diesen Chloridgehalt erklären.

Die papierchromatographische Untersuchung nach dem absteigenden Verfahren zeigt, daß wieder die Verbindungen Diamidophosphat und Diamidothiophosphat vorliegen (Abb. 4, Bahn III).

Abb. 4



Laufmittel nach Biberacher (s. S. 64)

Bahn I : Vergleichssubstanz a, b

Bahn II : Vergleichssubstanz c

Bahn III : Mit fl. Ammoniak extrahiertes Produkt

Bahn IV : Wie Bahn III, nach längerem Stehen

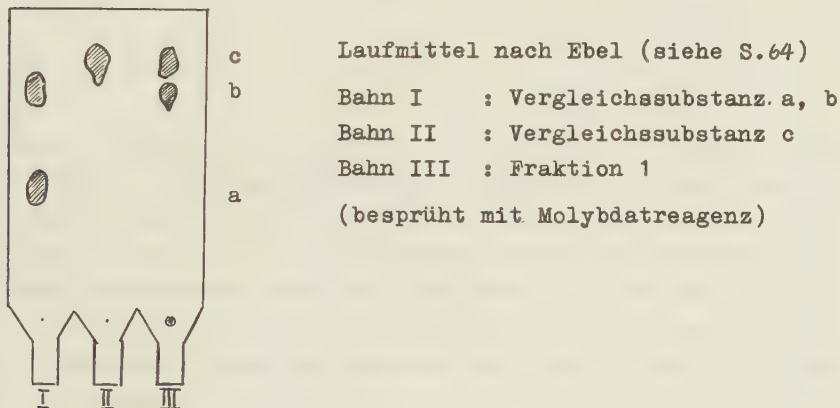
(besprüht mit Molybdatreagenz)

Die mit flüssigem Ammoniak extrahierten Substanzen, die in mehreren Fraktionen aufgefangen werden, um über die einzelnen Stufen der Reinigung Auskunft zu erhalten, sind qualitativ untersucht worden.

In Fraktion 1, die Schwefel und Phosphor enthält und leicht gelb gefärbt ist, kann nach dem Verkochen des Schwefelwasserstoffs mit konz. Salpetersäure viel Chlorid nachgewiesen werden. Ein Versuch, mit abs. Schwefelkohlenstoff die Schwefel- und Phosphorverbindungen herauszulösen, um das Ammoniumchlorid rein zu erhalten, ist nur zum Teil gelungen, denn im Rückstand kann trotz mehrstündiger Behandlung noch immer Schwefel und Phosphor nachgewiesen werden.

Ein aufsteigendes Chromatogramm dieser Fraktion zeigt Diamidophosphat und Diamidothiophosphat, wie aus Abbildung 5, Bahn III zu ersehen ist.

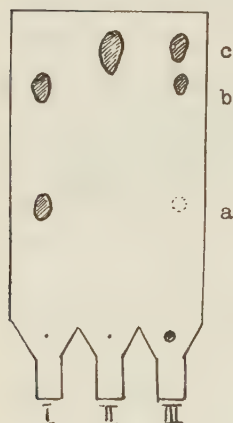
Abb. 5



Wäscht man das zu extrahierende Tetramid noch zweimal mit flüssigem Ammoniak, so erhält man Fraktion 2, die der ersten fast völlig entspricht. Bei weiterem Auswaschen geht Fraktion 3 über, die nach dem Abdampfen des Ammoniaks rein weiß zurückbleibt. Hier müßte es sich um die Hauptmenge des Ammoniumchlorids handeln, was auch durch die Analyse, die den Werten für dieses gut entspricht, bestätigt wird. Eine schwache Verunreinigung durch Diamidophosphat und Diamidothiophosphat ist auch in dieser Fraktion noch

vorhanden, wie durch Abb. 6 gezeigt werden kann (absteigendes Verfahren).

Abb. 6



Laufmittel nach Biberacher (s. S. 64)

Bahn I : Vergleichssubstanz a, b

Bahn II : Vergleichssubstanz c

Bahn III : Fraktion 3

(besprüht mit Molybdatreagenz)

Das Ergebnis dieser Versuche zeigt erneut die große Empfindlichkeit der Reaktion gegenüber Feuchtigkeit. Allerdings kann nicht sicher gesagt werden, ob die auftretenden Spaltprodukte, die durch Hydrolyse des Tetramids entstehen können, wie auf Seite 33 gezeigt wird, schon während der Reaktion mit Ammoniak oder erst bei der Herstellung der wässrigen Lösung für die Papierchromatographie entstanden sind.

4. Versuch 3

Bei dieser unter sehr sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß durchgeführten Umsetzung wird das Ammoniak nach dem Vortrocknen mit Ätznatron in einer mit Natrium beschickten Falle kondensiert und von dort in das Reaktionsgefäß eingeleitet. Die Anordnung der Apparatur siehe Seite 60. Das beim Zutropfen der $P_2O_5SCl_4$ -Lösung ausfallende und nicht klumpende weiße Produkt wird abgesaugt und anschließend

im Vakuum von anhaftendem Ammoniak und Chloroform befreit.

Würde die Verbindung $P_2O_2S(NH_2)_4$ neben Ammoniumchlorid im Verhältnis der Bildungsgleichung vorliegen, so müßte dieses Gesamtreaktionsprodukt folgende Werte ergeben:

Berechnet: P = 15,33 %
N = 27,48 %
S = 7,93 %
Cl = 35,11 %

Gefunden: P = 16,08 %
N = 27,65 %
S = 8,17 %
Cl = 34,46 %

P : N : S : Cl =
2 : 8 : 1 : 4

P : N : S : Cl =
2 : 7,32 : 0,98 : 3,80

Die ziemlich gut übereinstimmenden Werte machen die Bildung des gewünschten Tetramids sehr wahrscheinlich. Ein Teil dieses Gemisches wird mit flüssigem Ammoniak, das über Ätznatron und Natrium getrocknet wird, ausgewaschen, um das Ammoniumchlorid zu entfernen. Nach dreimaligem Überziehen des Ammoniaks sind gut zwei Drittel der Substanz in Lösung gegangen. Deshalb wird die Extraktion zunächst abgebrochen, obgleich das Produkt noch immer schwach chloridhaltig ist. Nochmaliges Extrahieren führt nur zu einer weiteren Verminderung der Substanzmenge, die auch dann noch nicht völlig rein ist.

Analysen dieser nach der völligen Entfernung des Ammoniaks im Hochvakuum sehr lockeren weißen Verbindung stimmen mit den für $P_2O_2S(NH_2)_4$ berechneten Werten einigermaßen überein, besonders wenn man die Verunreinigung durch Ammoniumchlorid in Betracht zieht.

$P_2O_2S(NH_2)_4$ Formelgewicht 190,0

Berechnet: P = 32,60 %
S = 16,87 %
N = 29,47 %

Gefunden: P = 29,84 %
S = 15,85 %
N = 30,16 %

P : S : N = 2 : 1 : 4

P : S : N = 2 : 1,02 : 4,48

Ein besserer Weg, um das Ammoniumchlorid zu entfernen, konnte nicht gefunden werden. So wurde die Substanz z.B. mehrere Stunden mit abs. Methanol am Soxhlet extrahiert, wobei sie sich im warmen Methanol auch hier ganz löste und durch Eindampfen wieder zurückgewonnen werden konnte. Auch ein Versuch, die Verbindung nach Klement und Koch⁽²⁸⁾ mit Diäthylamin zu reinigen, schlug fehl.

Die Papierchromatographie der bei diesem Versuch erhaltenen Produkte soll dem Vergleich mit den vorhergehenden Versuchen dienen. Wie die folgenden Abb. 7 - 9 zeigen, stimmen die Chromatogramme, die nach dem aufsteigenden Verfahren gemacht werden, untereinander gut überein. Als Hauptprodukte treten jedesmal Diamidophosphat und Diamidothiophosphat auf. Daß diese auch in der mit flüssigem Ammoniak aus dem Gesamtreaktionsprodukt extrahierten Substanz zu finden sind, hat wieder seinen Grund in der leichten Löslichkeit des Monothio - diphosphorsäure - tetramids in Ammoniak.

Bemerkenswert ist das Auftreten von Phosphorthiotriamid bei den mit Ammoniak übergegangenen Verbindungen, wie Abb. 9, Bahn III zeigt. Diese Substanz kann nicht durch Hydrolyse des Tetramids entstanden sein, sondern nur durch Ammonolyse, wie anschließend gezeigt wird.

Abb. 7

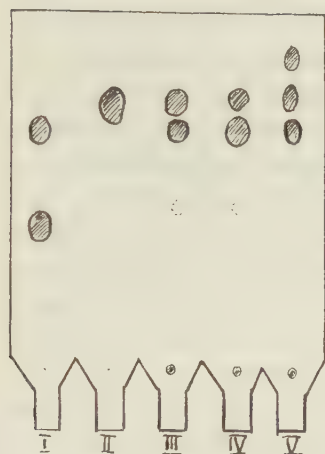


Laufmittel nach Biberacher (s. S.64)

- c
- Bahn I : Vergleichssubstanzen a, b
 - Bahn II : Vergleichssubstanz c
 - Bahn III : Nichtextrahiertes Gesamtreaktionsprodukt
 - Bahn IV : Mit fl. Ammoniak extrahierte Substanz

(Mit Silbernitratreagenz besprüht, deshalb nur schwefelhaltige Verbindungen sichtbar)

Abb. 8



Laufmittel nach Biberacher (S.64)

- | | | |
|---|----------|---|
| x | Bahn I | : Vergleichssubstanz. |
| c | | a, b |
| b | Bahn II | : Vergleichssubstanz c |
| | Bahn III | : Nichtextrahiertes Gesamtreaktionsprodukt |
| a | Bahn IV | : Mit fl. Ammoniak extrahierte Substanz |
| | Bahn V | : Mit fl. Ammoniak übergegangene Substanzen |
- (besprüht mit Molybdatreagenz)

Der bei Abbildung 8 auf Bahn V über c auftretende Fleck x rührt von Phosphorthiotriamid her. Er konnte bei diesem Chromatogramm nicht einwandfrei zugeordnet werden, da die entsprechende Vergleichssubstanz fehlte. Das Chromatogramm wurde nämlich mit Molybdatreagenz besprüht, sodaß eine Unterscheidung, ob eine schwefelfreie oder schwefelhaltige Verbindung vorliegt, nicht möglich war. Völlige Klarheit ergab ein zweites Chromatogramm, auf das die gleichen Substanzen aufgetragen waren und das mit Silbernitratreagenz besprüht wurde (Abb. 9). Hierbei werden nur die Thioverbindungen sichtbar, und so konnte der Fleck x als von Phosphorthiotriamid herrührend identifiziert werden.

Abb. 9



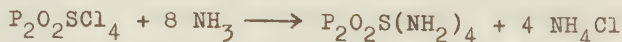
Laufmittel nach Biberacher (s. S.64)

- d=x Bahn I : Vergleichssubstanz c
 c Bahn II : Vergleichssubstanz d
 Bahn III : Mit fl. Ammoniak über-
 gegangene Substanzen
 Bahn IV : Wie Bahn III, nach
 längerem Stehen

(besprüht mit Silbernitratreagenz)

5. Zusammenstellung und Diskussion der Ergebnisse.

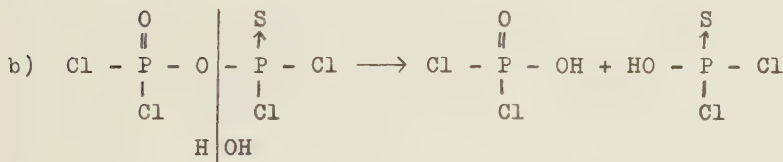
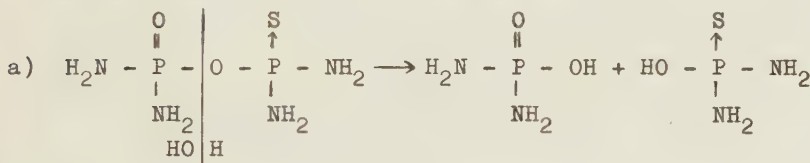
Die Versuche zur Darstellung des Tetramids der Thio - di-
 phosphorsäure aus $P_2O_2SCl_4$ sind nach folgender Reaktions-
 gleichung durchgeführt worden:



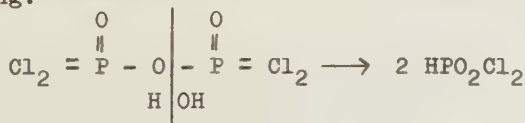
Aufgrund der unter verschiedenen Bedingungen vorgenommenen
 Umsetzungen kann gesagt werden, daß die Darstellung auf
 diesem Wege zwar möglich ist, daß dabei aber große Schwierig-
 keiten auftreten. Eine wichtige Voraussetzung ist das Ar-
 beiten unter völligem Feuchtigkeitsausschluß, da durch nicht
 ganz trockenes Ammoniak bereits während der Umsetzung eine
 Aufspaltung des entstehenden Tetramids eintritt. Mit über
 Natrium getrockneten Ammoniak bildet sich das Amid. Es ist
 aber in flüssigem Ammoniak so leicht löslich, daß beim
 Auswaschen zur Entfernung des Ammoniumchlorids der größte
 Teil davon verloren geht. Es läßt sich aber nie ein Produkt

erhalten, das ganz frei von Ammoniumchlorid ist.

Für die Entstehung der Spaltprodukte Diamidophosphorsäure und Diamidothiophosphorsäure lassen sich zwei Erklärungen geben. Einmal können sie sich durch die Aufspaltung des entstehenden Tetramids durch Hydrolyse, verursacht durch feuchtes Ammoniak, wie Gleichung a) zeigt, bilden. Die freien Amidosäuren gehen anschließend durch überschüssiges Ammoniak in die entsprechenden Ammoniumsalze über. Zum anderen Mal ist durch den Wassergehalt des Ammoniaks eine vorherige Sprengung der P - O - P - Brücke der Ausgangsverbindung $P_2O_2SCl_4$ denkbar, die die Bildung des Tetramids überhaupt verhindert (Gleichung b). Die dabei entstehenden Bruchstücke reagieren dann mit überschüssigem Ammoniak unter Bildung von Diamidophosphorsäure und Diamidothiophosphorsäure.

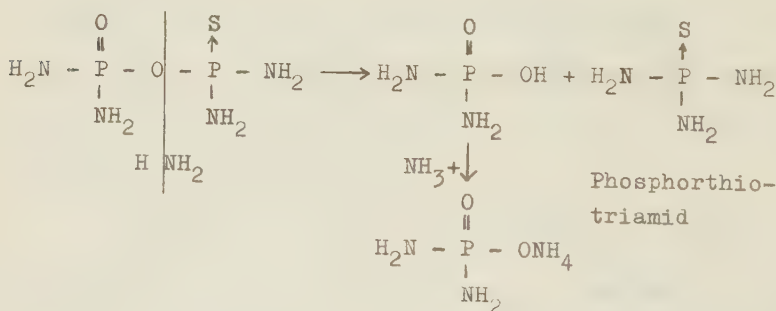


Es darf nicht verwundern, daß die P - O - P - Brücke durch Wasser leichter gespalten wird als die P - Cl - Bindung. Dafür haben H. Grunze u. E. Thilo⁽²⁹⁾ Beispiele angegeben, z.B. die Darstellung der Dichlorphosphorsäure aus $P_2O_3Cl_4$ nach der Gleichung:



Bei der Umsetzung, bei der das Ammoniak über Natrium getrocknet wurde, kann die Bildung der oben genannten Spaltstücke nicht während der Reaktion eingetreten sein, da unter völligem Feuchtigkeitsausschluß gearbeitet wurde. Hier kann die Hydrolyse also wohl erst beim Lösen der Substanz in Wasser zur Vorbereitung für die Papierchromatographie stattgefunden haben.

Das Phosphorthiotriamid, das gemäß Abb. 9 bei den mit flüssigem Ammoniak übergegangenen Produkten zu finden ist, kann nur durch eine ammonolytische Aufspaltung des Tetramids auf folgende Weise entstanden sein. Das gebildete Monothio - diphosphorsäure - tetramid geht beim Extrahieren mit flüssigem Ammoniak teilweise in Lösung und bleibt daher längere Zeit mit flüssigem Ammoniak in Berührung. Dabei tritt nach folgender Gleichung Ammonolyse unter Bildung von Phosphorthiotriamid ein (siehe auch Diplomarbeit⁽¹⁴⁾ Seite 29):



Daß das Phosphorthiotriamid nur bei Versuch 3 gefunden wurde, kann nur durch eine besonders lange Einwirkung des flüssigen Ammoniaks auf die gelösten Substanzen hervorgerufen worden sein, während bei Versuch 1 und 2 eine merkliche Aufspaltung durch schnelleres Abdampfen des Ammoniaks nicht eintreten konnte.

Es hat also die Bildung von Monothio - diphosphorsäure - tetramid zwar nachgewiesen, aber die labile Verbindung nicht rein isoliert werden können.

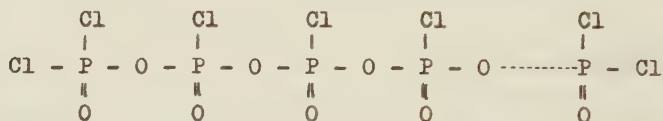
III. Die Umsetzung von schwefelhaltigem Polyphosphorylchlorid mit Ammoniak.

1. Einführung:

Bei der Darstellung der Verbindung $P_2O_2SCl_4$ aus Phosphor(V)-oxid und Thiophosphoryltrichlorid bleibt nach dem Abdestillieren der flüssigen Anteile eine dunkelbraune, glasartige, sehr spröde Masse zurück. Das Produkt ist nach der vollständigen Entfernung der Flüssigkeiten sehr hart, mit gelblichen Teilchen durchsetzt und erleidet bei Ölbadtemperaturen von $250^{\circ}C$ im Hochvakuum keine Veränderung mehr. Es ist äußerst feuchtigkeitsempfindlich und zerfließt an feuchter Luft zu einer teerigen Masse, die nach Salzsäure und Phosphoroxycnlorid riecht. Analysen der Rückstände verschiedener Umsetzungen geben so stark voneinander abweichende Schwefelwerte, daß die Berechnung eines Atomverhältnisses nicht sinnvoll ist. Der Schwefelgehalt scheint sich je nach den vorhergehenden Bedingungen beim Abdestillieren der flüssigen Reaktionsprodukte zu ändern, was schon rein äußerlich an der Menge des abgeschiedenen Schwefels zu erkennen ist, mit dem die Substanz immer durchsetzt ist.

Der Gedanke, diesen Rückstand, in dem polymere Verbindungen vorliegen dürften zu untersuchen, liegt nahe, da bei der Umsetzung zwischen Phosphortrichlorid und Distickstofftetroxid nach dem Abdestillieren der flüssigen Anteile eine Substanz mit ähnlichen Eigenschaften (abgesehen vom Schwefelgehalt) zurückbleibt. Aus den Analysen dieses Produkts und den daraus abgeleiteten Atomverhältnissen ergibt sich einwandfrei die Summenformel $PO_2Cl^{(2d,14)}$. Die papierchromatographische Untersuchung beweist, daß eine polymere Verbindung vorliegt, da mit verschiedenen Laufmitteln erhebliche Mengen hochmolekularer Stoffe auftreten, die erst durch Hydrolyse in niedermolekulare Bruchstücke, wie z.B. Mono- und Diphosphat gespalten werden. Es liegt

also ein hochmolekulares, kettenförmiges Gebilde folgender Struktur vor⁽¹⁴⁾:

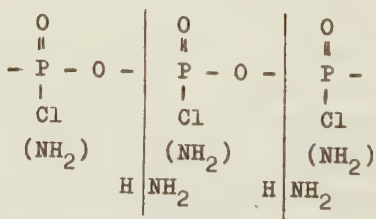


Wenn man dieses Polyphosphorylchlorid mit Ammoniak unter verschiedenen Bedingungen umsetzt, um die Chloratome durch Amidogruppen zu ersetzen, so kann bei Normaldruck nur eine teilweise Amidierung festgestellt werden. Der beste Erfolg wird mit flüssigem Ammoniak im Einschlußrohr, also unter Druck, bei etwa 20°C in 10 Tagen erzielt. Hier tritt fast vollständige Umsetzung zu Diamidophosphat ein, das mit überschüssigem Ammoniak in die entsprechende Ammoniumverbindung übergeht.

Das nach der Gleichung



gebildete Ammoniumdiamidophosphat kann nur durch eine ammonolytische Aufspaltung der P - O - P - Ketten des Polyphosphorylchlorids entstehen, gemäß dem Schema⁽³⁰⁾:



Derselben Umsetzung mit Ammoniak ist nun der schwefelhaltige Rückstand unterworfen worden, wobei das Hauptgewicht der Untersuchungen auf die Papierchromatographie gelegt wird. Durch die Festlegung der bei diesen Amidierungen entstehenden Verbindungen bzw. von vielleicht auftretenden Spaltprodukten sollen Rückschlüsse auf den Bau der Ausgangssubstanz gezogen werden.

2. Die Umsetzung mit Ammoniak.

a) Die Einwirkung von flüssigem Ammoniak unter Druck.

Etwa 10g des Produkts werden unter Feuchtigkeitsausschluß so fein wie möglich gepulvert und unter wasserfreiem flüssigem Ammoniak im Einschlußrohr 10 Tage bei einer Zimmertemperatur von durchschnittlich 15 - 20°C stehen gelassen. Nach dem Herausnehmen aus dem Bombenrohr wird die Substanz, die oben eine etwas zähe Schicht aufweist und darunter sehr hart ist, mit flüssigem Ammoniak extrahiert, um das bei der Reaktion entstandene Ammoniumchlorid zu entfernen. Nach viermaligem Kreislauf, wobei das Ammoniak zunächst mit gelblicher Farbe übergeht, wird die Extraktion abgebrochen. Im Extraktionsgefäß bleibt eine fast völlig weiße und nach Entfernung des Ammoniaks pulverige Substanz zurück, während in der Falle nach dem Abdampfen des Ammoniaks eine feste, leicht gelbliche Masse hinterbleibt. Beide Produkte werden im Vakuum von noch anhaftenden Ammoniak befreit.

b) Die analytische Untersuchung der Reaktionsprodukte.

Da quantitative Analysen schon bei der Ausgangssubstanz zu keiner definierten Formel führten, sind die Amidierungsprodukte nur qualitativ untersucht worden.

Die nach der Extraktion verbliebene Verbindung enthält viel Phosphor und Schwefel. Jedoch zeigt sich auch hier, was bei dem schwefelfreien Polyphosphorylchlorid ebenfalls beobachtet werden konnte, daß keine vollständige Umsetzung erreicht wird und noch immer etwas Chlor nachgewiesen werden kann. Bei der Prüfung auf Amidostickstoff findet heftige Reaktion statt.

Die in flüssigem Ammoniak gelöst gewesene Substanz erweist sich ebenfalls als phosphor- und schwefelhaltig und gibt mit Silbernitrat einen dicken weißen Niederschlag. Die Probe auf Amidostickstoff ist positiv.

Diese qualitativen Befunde zeigen, daß ein Teil der bei der Umsetzung entstandenen Verbindungen mit flüssigem Ammoniak

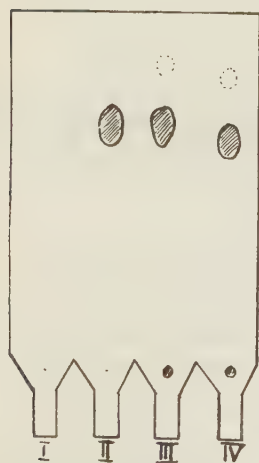
neben Ammoniumchlorid in Lösung gegangen ist.

c) Die Papierchromatographie der Reaktionsprodukte.

Liegt hier eine ähnliche Verbindung vor, wie sie das Polyphosphorylchlorid $(PO_2Cl)_x$ darstellt, so müßte das bei der Reaktion entstandene Amid bzw. die bei einer möglicherweise eingetretenen Sprengung der Kette gebildeten Amidoverbindungen auf diesem Wege nachzuweisen sein.

Die in der Extraktionsapparatur verbliebene, also mit flüchtigem Ammoniak gereinigte Substanz, wird zunächst nach dem aufsteigenden Verfahren auf schwefelhaltige Bestandteile geprüft. Hierzu wird ein Silbernitrat - Sprühreagenz verwendet, weshalb die auf Bahn I in Abb. 10 aufgetragenen schwefelfreien Vergleichssubstanzen Monophosphat und Diamidophosphat nicht zu sehen sind.^{x)}

Abb. 10



Laufmittel nach Ebel (siehe S. 64)

Bahn I : Vergleichssubstanz b, d

Bahn II : Vergleichssubstanz e

Bahn III : Mit fl. Ammoniak gereinigte Substanz

Bahn IV : Wie Bahn III, in $NaHCO_3$ -Lösung

(besprüht mit Silbernitratreagenz)

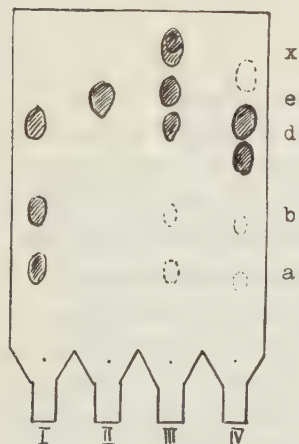
^{x)} In den Abbildungen 10 - 16 bezeichnen die Buchstaben folgende Vergleichssubstanzen:

a = Diphosphat	b = Monophosphat	c = Monothiophosphat
d = Diamidophosphat	e = Diamidothiophosphat	
f = Phosphoroxotriamid	g = Phosphorthiotriamid	

Auf Bahn III ist eindeutig Diamidothiophosphat zu erkennen, ebenso auf Bahn IV, auf der eine Lösung der Substanz in eiskalter Natriumhydrogencarbonatlösung aufgetragen wurde, um die schnelle Aufspaltung event. vorhandener Polyphosphatketten zu vermeiden. Der geringe Unterschied in der Wanderungsweite wird durch eine Verzögerung der Wanderungsgeschwindigkeit durch die Hydrogencarbonationen bewirkt.

Ein mit denselben Lösungen beschicktes Chromatogramm wird mit Molybdatreagenz besprüht, um auch die Oxyverbindungen sichtbar zu machen. Hier tritt auch Diamidophosphat als Amidierungsprodukt auf, und wie Abb. 11 Bahn III zeigt, schwach Mono- und Diphosphat. Außerdem erscheint noch ein deutlicher Fleck über dem Diamidothiophosphat (mit x bezeichnet), der zunächst nicht einwandfrei zugeordnet werden konnte.

Abb. 11



Laufmittel nach Ebel (siehe S.64)

Bahn I : Vergleichssubstanz a, b, d

Bahn II : Vergleichssubstanz e

Bahn III : Mit fl. Ammoniak gereinigte Substanz

Bahn IV : Wie Bahn III, in NaHCO_3 -Lösung

(besprüht mit Molybdatreagenz)

Die Chromatogramme der Abb. 10 und 11 sind mit dem ammoniakalischen Laufmittel nach Ebel ausgeführt worden. Da aber die Trennung der einzelnen Komponenten noch nicht ausreichend erscheint, wird das vor allem für Amidverbindungen sehr

gut geeignete ammoniakalische Laufmittel nach Biberacher für die weiteren Versuche benützt. Damit gelingt es, eine eindeutige Trennung der Triamide von den Diamiden zu erreichen, wie Abb. 12 deutlich macht.

Abb. 12



g
f
e
d

Laufmittel nach Biberacher (s. S. 64)

Bahn I : Vergleichssubstanz d, f

Bahn II : Vergleichssubstanz e, g

Bahn III : Mit fl. Ammoniak gereinigte Substanz

Bahn IV : Wie Bahn III

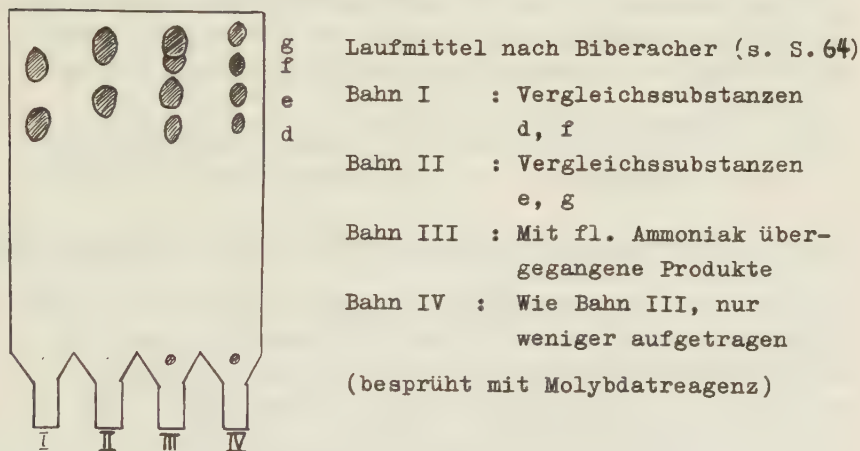
(besprüht mit Molybdatreagenz)

Der über dem Diamidothiophosphat (e) auftretende Fleck (Bahn III) kann damit klar als Phosphoroxxytriamid identifiziert werden. Auf dem Chromatogramm der Abb. 12 ist aber auf Bahn III und IV eine sehr deutliche Abgrenzung innerhalb des Substanzfleckes zu erkennen, so daß die Vermutung nahe liegt, es könnte sich neben dem Phosphoroxxytriamid auch das Phosphorthiotriamid gebildet haben. Diese Frage klärt wiederum ein mit Silbernitratreagenz besprühtes Chromatogramm, das einen deutlichen braunen Fleck ergibt (nicht abgebildet). Die Oxyverbindung kann in diesem Falle nicht sichtbar werden. Es liegt also tatsächlich Phosphorthiotriamid neben Phosphoroxxytriamid vor.

Bei der qualitativen Untersuchung des in flüssigem Ammoniak gelösten Antelles, der nur aus Ammoniumchlorid bestehen sollte, wird auch Phosphor und Schwefel gefunden. Es muß sich also ein Teil der entstandenen Amide in Ammoniak

gelöst haben. Dies kann durch ein absteigendes Chromatogramm dieser Substanz (Abb. 13) bestätigt werden, das mit dem der Abbildung 12 fast identisch ist. Zu bemerken ist, daß die Flecke der Thioverbindungen größer sind als die der entsprechenden Oxyverbindungen, was auf die leichtere Löslichkeit der ersteren gegenüber den letzteren hinweist.

Abb. 13



d) Verbesserte Umsetzung mit Ammoniak und die Untersuchung der Umsetzungsprodukte.

Wie auf Seite 35 erwähnt wurde, ist die Ausgangssubstanz mit gelben Anteilen durchsetzt. Um zu zeigen, daß die bei der anschließenden Amidierung entstehenden Verbindungen nur durch Aufspaltung des schwefelhaltigen Polyphosphorylchlorids entstehen und nicht aus bereits vorhandenen niedermolekularen Bestandteilen, wird das Produkt nach dem Pulverisieren einen Tag lang mit abs. Schwefelkohlenstoff im Soxhlet - Apparat extrahiert. Nach der Extraktion wird der Rückstand im Vakuum von Schwefelkohlenstoff befreit.

Die Schwefelkohlenstoff - Lösung wird auf dem Wasserbad

eingedampft, wobei sich an den Gefäßwänden eine geringe Menge eines gelben Produkts niederschlägt, das als Schwefel identifiziert werden kann, der sich aus der Ausgangssubstanz herausgelöst hat.

Die anschließende Umsetzung mit Ammoniak wird wie beim ersten Versuch im Bombenrohr durchgeführt, das bei einer Temperatur von 15 - 20°C 12 Tage lang stehen bleibt. Die gebildete Substanz wird wieder mit Ammoniak ausgewaschen und im Vakuum getrocknet. Sie ist weiß, während die gelösten Produkte nach dem Abdampfen des Ammoniaks leicht gelb gefärbt sind.

Eine qualitative Analyse führt zu denselben Befunden, wie bei den Verbindungen des ersten Versuchs (siehe Seite 37).

e) Der papierchromatographische Nachweis der gebildeten Amide.

Die folgenden Chromatogramme werden ausschließlich mit dem ammoniakalischen Laufmittel nach Biberacher und nach dem absteigenden Verfahren angefertigt, um eine weitgehende Trennung der einzelnen Komponenten zu erreichen.

Die Abbildungen 14 und 15 zeigen Chromatogramme, die zum eindeutigen Nachweis der Oxy- und Thioverbindungen sowohl mit dem Silbernitrat- als auch mit dem Molybdatreagenz entwickelt wurden. Es entstehen neben Diamido- und Diamidothiophosphat auch Phosphoroxo- und Phosphorthiotriamid. In einigen Fällen tritt ein schwacher Fleck in Höhe des Monothiophosphats auf. Dieses dürfte sich wahrscheinlich bei der Herstellung der wässrigen Lösung für die Papierchromatographie durch hydrolytische Aufspaltung der P - O - P - Ketten des bei der Amidierung nicht vollständig umgesetzten Ausgangsprodukts gebildet haben.

Abb. 14



- g Laufmittel nach Biberacher (s. S. 64)
- f Bahn I : Vergleichssubstanzen
b, d
- e Bahn II : Vergleichssubstanzen
c, e
- d Bahn III : Vergleichssubstanzen
f, g
- c Bahn IV : Amidierter Substanz
(besprüht mit Molybdatreagenz)
- b

Abb. 15



- g Laufmittel nach Biberacher (s. S. 64)
- Bahn I : Vergleichssubstanzen
b, d, f
- e Bahn II : Vergleichssubstanzen
c, e
- c Bahn III : Vergleichssubstanz g
- Bahn IV : Amidierter Substanz
(besprüht mit Silbernitratreagenz)

Auch hier ist wieder ein Teil der Substanz beim Extrahieren mit flüssigem Ammoniak in Lösung gegangen. Das Chromatogramm der Abb. 16 zeigt die Zusammensetzung der Masse, die nach dem Abdampfen des Ammoniaks neben Ammoniumchlorid in der Falle verblieben ist.

Abb. 16



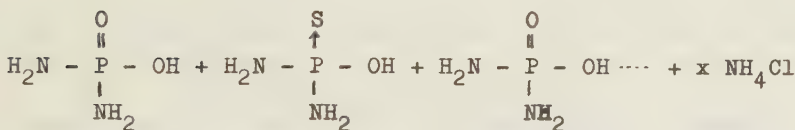
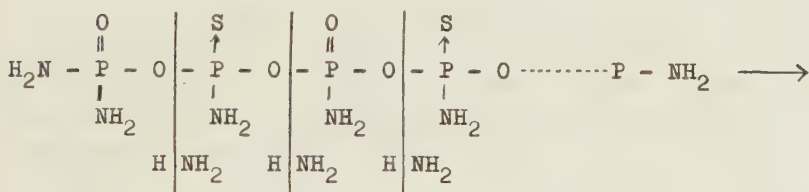
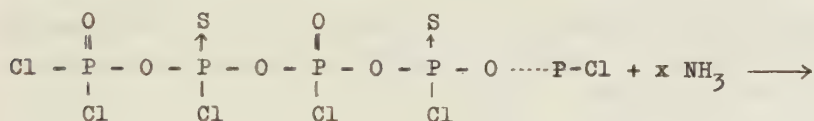
- g Laufmittel nach Biberacher (s. S.64)
- f Bahn I : Vergleichssubstanzen
b, d
- d Bahn II : Vergleichssubstanzen
c, e
- c Bahn III : Vergleichssubstanzen
f, g
- b Bahn IV : Mit fl. Ammoniak in Lösung
gegangene Substanz
- (besprüht mit Molybdatreagenz)

f) Diskussion der Ergebnisse.

Bei der Umsetzung der polymeren Thiophosphorylverbindung mit Ammoniak unter Druck können mit Hilfe der Papierchromatographie als Spaltprodukte Diamido- und Diamidothiophosphat neben Phosphoroxo- und Phosphorthiotriamid nachgewiesen werden. In einigen Fällen findet man auch sehr wenig Monothiophosphat, das wahrscheinlich durch Hydrolyse der bei der Amidierung nicht vollständig umgesetzten Ausgangsverbindung gebildet wird. Die nichtwandernden Anteile sind polymere Rückstände, die einen Hinweis auf den kettenförmigen Bau der Substanz geben.

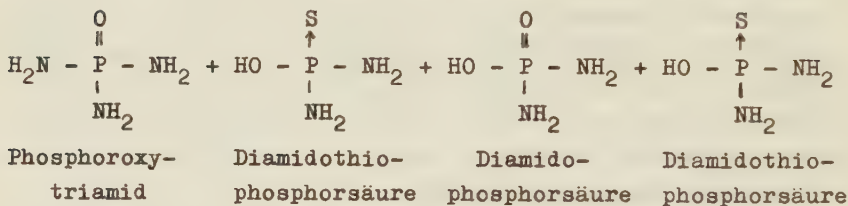
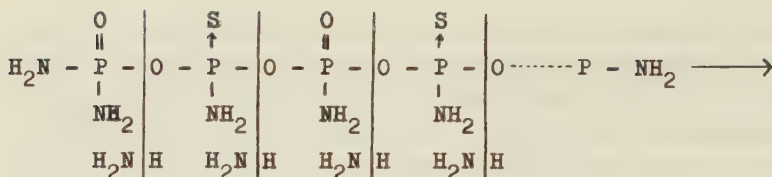
Aus dem in der Diplomarbeit⁽¹⁴⁾ beschriebenen Polyphosphorylchlorid $(PO_2Cl)_x$ bildet sich bei der Umsetzung mit Ammoniak Diamidophosphorsäure, bzw. als Endprodukt der Amidierung Ammoniumdiamidophosphat. Dieses Polyphosphorylchlorid, das durch Umsetzung von Distickstofftetroxid und Phosphortrichlorid entsteht, ist identisch mit einer von H. Grunze⁽³¹⁾ dargestellten Verbindung, die bei der Reaktion von Phosphor(V)-oxid mit Phosphoroxychlorid im Bombenrohr bei 200°C

neben Pyrophosphorylchlorid gewonnen werden kann. Da die Darstellung des hier benützten Ausgangsprodukts aus Phosphor(V)-oxid und Phosphorthiochlorid unter fast denselben Bedingungen erfolgt, liegt die Vermutung nahe, daß hier ebenfalls ein Polyphosphorylchlorid vorliegt, in dem ein Teil des Sauerstoffs durch Schwefel ersetzt ist. Die oben erwähnten polymeren Rückstände und die durch die Amidierung entstehenden Spaltprodukte bestätigen diese Annahme weitgehend. Da bei der Umsetzung unter völligem Feuchtigkeitsausschluß gearbeitet wird, ist die Bildung der Spaltprodukte nur durch Ammonolyse der P - O - P - Ketten nach folgendem Schema zu erklären:

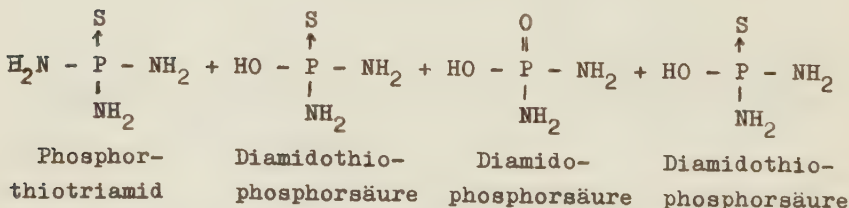
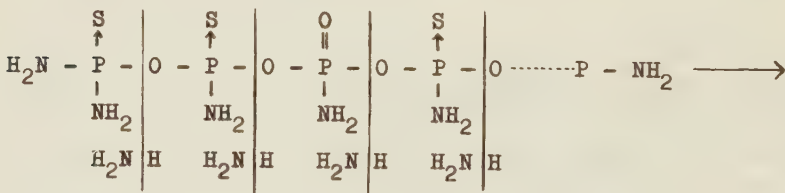


Diamido- Diamidothio- Diamido-
phosphorsäure phosphorsäure phosphorsäure

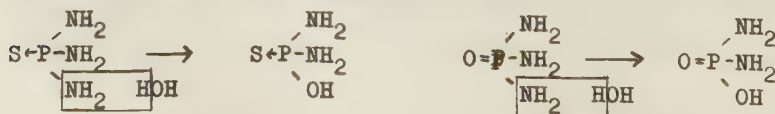
Nach diesen Gleichungen kann das Auftreten von Diamidophosphorsäure und Diamidothiophosphorsäure erklärt werden. Da jedoch auch die entsprechenden Triamide gefunden werden, muß die Spaltung noch einen anderen Verlauf nehmen:



Wegen der höchstwahrscheinlich statistischen Verteilung der Sauerstoff- und Schwefelatome kann auch das Phosphorthio-triamid entstehen:



In den Chromatogrammen treten die Flecke der Diamidverbindungen stärker auf als die der Triamide. Wahrscheinlich wird aus letzteren in der zur Chromatographie verwendeten wässrigen Lösung bereits eine Amidogruppe abgespalten, so daß auch hierbei Diamidverbindungen entstehen:



C. Experimenteller Teil

I. Die Anlagerungsverbindungen an P_2ONCl_5 .

1. Die Gewinnung des Ausgangsprodukts.

Dies geschieht in der von E. Rother^(2d) beschriebenen Apparatur. Man leitet 200g Distickstofftetroxid über 1000g doppelt destilliertes Phosphortrichlorid und arbeitet das Reaktionsgemisch in der a. a. O. beschriebenen Weise auf. Die Ausbeuten liegen je nach den Versuchsbedingungen zwischen 40 und 60g. Das erhaltene P_2ONCl_5 wird vor der weiteren Anwendung zweimal destilliert. Auch die Verbindungen Zinn-tetrachlorid, Titan-tetrachlorid usw. werden kurz vor der Umsetzung in üblicher Weise gereinigt.

2. Die Darstellung der Verbindung $2 P_2ONCl_5 \cdot SnCl_4$.

a) Es wird zunächst nach der Vorschrift von K.H. Wolf⁽³⁾ gearbeitet, jedoch werden einige Vereinfachungen an dessen komplizierter Apparatur vorgenommen.

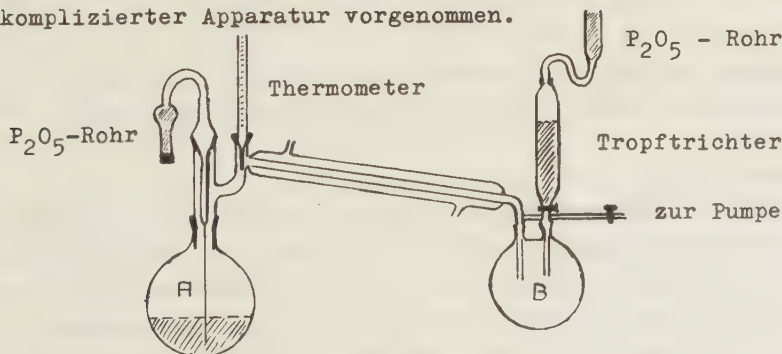


Abb. 17

Von Kolben A nach B (siehe Abb. 17) werden etwa 4g P_2ONCl_5 im Wasserstrahlvakuum überdestilliert. Zwischen Pumpe und

Apparatur befinden sich außer einem Phosphor(V)-oxid - Trockenrohr noch zwei mit flüssiger Luft gekühlte Fallen, um das Eindringen von Feuchtigkeit zu verhindern. Anschließend läßt man durch den Tropftrichter 25 ml abs. Tetrachlorkohlenstoff zulaufen, um das P_2ONCl_5 zu lösen. Durch denselben Tropftrichter wird nun eine 15%ige Lösung von Zinntetrachlorid in abs. Tetrachlorkohlenstoff langsam zugetropft, wobei der Kolben B mit Eis gekühlt wird. Es fällt sofort ein weißer Niederschlag aus. Man fährt mit dem Zusatz der Zinntetrachlorid - Lösung so lange fort, bis kein Niederschlag mehr gebildet wird. Dann wird der Niederschlag unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt und mit abs. Tetrachlorkohlenstoff mehrere Male gewaschen. Zum Schluß wird die Substanz im Hochvakuum von Tetrachlorkohlenstoffresten befreit.

Die Analysen dieses Produktes ergeben folgende Werte:

Einwaage :	80,7 mg	:	204,5 mg AgCl	:	62,68 % Cl
"	: 146,2 mg	:	21,2 mg Sn	:	14,50 % Sn
"	: 146,2 mg	:	1565,9 mg Ammon.-:	:	15,35 % P
			molybdophosphat		

P : Sn : Cl = 4 : 0,96 : 14,36

b) Da das Arbeiten mit dieser Apparatur etwas umständlich ist, wird die Darstellung mit einer einfacheren Methode ausgeführt.

In einen 250 ml - Dreihalskolben, der mit Tropftrichter, KPG - Rührer und Rückflußkühler mit Phosphor(V)-oxid - Rohr versehen ist, werden schnell 11,3g P_2ONCl_5 gegeben und unter kurzem Rühren in 50 ml abs. Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Unter Kühlen des Kolbens mit Eis wird eine 15%ige Lösung von Zinntetrachlorid in abs. Tetrachlorkohlenstoff langsam zugetropft, bis ein Überschuß vorhanden ist. Das Reaktionsgemisch wird dabei gerührt. Es fallen sofort feine weiße Nadelchen aus, die über Nacht bei Zimmertemperatur unter völligem Feuchtigkeitsausschluß stehen bleiben und am

nächsten Tag durch eine Fritte mit seitlichem Schliffansatz nach Abb. 18 abgesaugt werden:

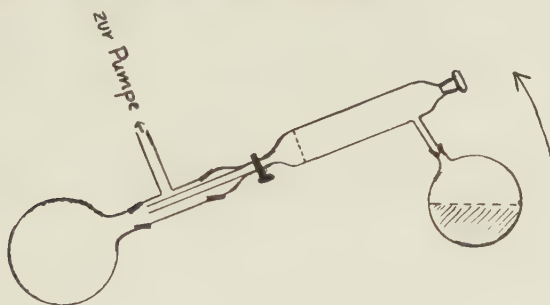


Abb. 18

Durch Kippen der Anordnung in Pfeilrichtung wird die Substanz auf die Fritte gebracht, und sie kann so ohne Feuchtigkeit Zutritt abgesaugt werden.

Die weißen Nadelchen werden aus abs. Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert. Dazu werden 10g in einem Kölbchen mit 40 ml Lösungsmittel am Rückfluß gekocht, bis sie vollständig gelöst sind. Beim Abkühlen durch Stehenlassen bei Zimmertemperatur, am besten über Nacht, kristallisieren schöne, teilweise sehr lange, farblose Nadeln aus, die wie oben abgesaugt, mit wenig abs. Tetrachlorkohlenstoff gewaschen und im Vakuum getrocknet werden.

Analysen:	$[P_2ONCl_4]_2$	$[SnCl_6]$	Formelgewicht	799,02
Berechnet:	P = 15,50 %	Gefunden:	P = 15,47 %	
	Sn = 14,86 %		Sn = 14,69 %	
	Cl = 62,14 %		Cl = 61,89 %	
	N = 3,50 %		N = 3,50 %	
	O = 4,00 %		O = 4,45 %	aus der Diff.

P : Sn : Cl : N : O = 4 : 0,96 : 14,20 : 2,04 : 2,20

3. Die Darstellung der Verbindung $2 \text{P}_2\text{ONCl}_5 \cdot \text{TiCl}_4$.

In einen 250 ml - Dreihalskolben, der mit Tropftrichter, KPG - Rührer und Rückflußkühler versehen ist, wird eine Lösung von 5,27g P_2ONCl_5 in 30 ml abs. Tetrachlorkohlenstoff gegeben. Dazu läßt man im Verlauf von etwa zwei Stunden unter Rühren eine Lösung von 1,85g Titan-tetrachlorid in 50 ml abs. Tetrachlorkohlenstoff zutropfen, wobei der Reaktionskolben mit Eis gekühlt wird. Es scheidet sich schon während des Zutropfens ein gelber Niederschlag aus, der bald kristallin wird. Zum Schluß spült man den Tropftrichter mit 20 ml abs. Tetrachlorkohlenstoff nach und rührt noch etwa eine halbe Stunde bei Kühlung weiter. Das gesamte Reaktionsgemisch bleibt über Nacht stehen und wird dann nach der üblichen Methode abgesaugt.

Die Substanz kann wegen ihrer geringen Löslichkeit nicht aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert werden. Besser geeignet ist Schwefelkohlenstoff, jedoch löst sich auch hierin nur wenig Substanz nach längerem Kochen am Rückfluß. Sie kristallisiert beim Abkühlen durch Stehenlassen bei Zimmertemperatur, am besten über Nacht, in winzigen Nadelchen wieder aus. Diese werden abgesaugt, mit abs. Tetrachlorkohlenstoff gewaschen und im Wasserstrahlvakuum getrocknet.

a) Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen

Einwaage :	132,3 mg	:	80,7 mg $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	:	16,97 % P
"	108,2 mg	:	64,9 mg "	:	16,69 % P
"	147,6 mg	:	92,7 mg "	:	17,48 % P
Einwaage :	69,9 mg	:	8,1 mg TiO_2	:	6,94 % Ti
"	76,3 mg	:	8,3 mg "	:	6,51 % Ti
"	73,0 mg	:	8,0 mg "	:	6,60 % Ti
Einwaage :	49,0 mg	:	133,5 mg AgCl	:	67,42 % Cl
"	68,2 mg	:	186,8 mg "	:	67,86 % Cl

Einwaage : 369,8 mg : 10,25 ml n/10 HCl : 3,88 % N
 Sauerstoff aus der Differenz : 4,69 % O

$[P_2ONCl_4]_2$	$[TiCl_6]$	Formelgewicht	728,22
Berechnet:	P = 17,01 %	Gefunden:	P = 17,05 %
	Ti = 6,58 %	(im Mittel)	Ti = 6,68 %
	Cl = 68,18 %		Cl = 67,64 %
	N = 3,84 %		N = 3,88 %
	O = 4,39 %		O = 4,69 % aus der Diff.

P : Ti : Cl : N : O = 4 : 0,96 : 14,12 : 2,0 : 2,12

Molekulargewichtsbestimmung: ($K_{\text{Nitrobenzol}} = 6,89$)

Molekulargewicht ber. 728

Einwaage in g	Nitrobenzol in g	Depress. in °C	gef. Molgew.
0,274	57,30	0,050	656
0,202	30,20	0,065	692

4. Die Darstellung der Verbindung $P_2ONCl_5 \cdot SbCl_5$.

Zu dieser Umsetzung wird dieselbe Apparatur verwendet, wie sie in Versuch 2b), Seite 48 beschrieben ist. In den Dreihalskolben wird eine Lösung von 13,1g P_2ONCl_5 in 50 ml abs. Tetrachlorkohlenstoff gegeben und unter Rühren eine Lösung von 6,2 ml Antimonpentachlorid in 80 ml abs. Tetrachlorkohlenstoff langsam zutropft. Der Reaktionskolben wird dabei mit Eis gekühlt. Nach dem Zutropfen kann im Reaktionsgefäß keine Veränderung festgestellt werden. Man rührt noch etwa eine halbe Stunde unter Kühlung, wobei allmählich eine leichte Trübung des Gemisches eintritt, die aber nach dem Wegnehmen des Kühlbades wieder verschwindet. Die Lösung bleibt nun über Nacht bei Zimmertemperatur stehen.

Bis zum nächsten Tag bilden sich schöne, teilweise sehr große farblose Kristalle, die unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt und mit abs. Tetrachlorkohlenstoff gewaschen werden. Durch Einengen des Filtrats im Wasserstrahlvakuum können noch etwa 1,5g der Substanz gewonnen werden.

Das Umkristallisieren erfolgt aus abs. Tetrachlorkohlenstoff. Beim langsamen Abkühlen scheidet sich zunächst ein gelbliches Öl ab, aus dem über Nacht Nadeln, teilweise dick gebündelt, und auch Blättchen auskristallisieren. Diese werden abgesaugt, mit abs. Tetrachlorkohlenstoff gewaschen und im Wasserstrahlvakuum getrocknet.

a) Analysen der nicht umkristallisierten Verbindung:

Einwaage :	150,0 mg	:	58,2 mg $Mg_2P_2O_7$	:	10,80 % P
"	108,2 mg	:	41,3 mg "	:	10,63 % P
Einwaage :	150,0 mg	:	45,4 mg Sb_2S_3	:	21,68 % Sb
"	108,2 mg	:	33,0 mg "	:	21,89 % Sb
Einwaage :	83,6 mg	:	212,6 mg AgCl	:	62,86 % Cl
"	101,1 mg	:	252,5 mg "	:	61,87 % Cl
Einwaage :	541,0 mg	:	10,41 ml n/10 HCl	:	2,69 % N

Analysen der umkristallisierten Verbindung:

Einwaage :	216,1 mg	:	84,0 mg $Mg_2P_2O_7$	:	10,82 % P
Einwaage :	106,8 mg	:	32,2 mg Sb_2S_3	:	21,60 % Sb
Einwaage :	65,8 mg	:	166,1 mg AgCl	:	62,39 % Cl
Einwaage :	517,7 mg	:	9,35 ml n/10 HCl	:	2,53 % N

Sauerstoff aus der Differenz : 2,66 % O

$[P_2ONCl_4]$ $[SbCl_6]$ Formelgewicht 568,27

Berechnet:	P = 10,90 %	Gefunden:	P = 10,82 %
	Sb = 21,43 %		Sb = 21,60 %
	Cl = 62,40 %		Cl = 62,39 %
	N = 2,46 %		N = 2,53 %
	O = 2,81 %		O = 2,66 % aus der Diff.

P : Sb : Cl : N : O = 2 : 0,92 : 10,0 : 1,02 : 0,92

b) Bei einer anderen Umsetzung werden 13,5g P_2ONCl_5 in 50 ml abs. Tetrachlorkohlenstoff gelöst und dazu eine Lösung von 14,8g Antimonpentachlorid in 60 ml abs. Tetrachlorkohlenstoff zugetropft. Bei dieser Darstellung wird weitgehend ohne Schliffett gearbeitet, um für die folgenden Molekulargewichtsbestimmungen ein äußerst reines Produkt zu erhalten.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol: ($K_{Benzol} = 5,1$)

Molekulargewicht ber. 568,27

Einwaage in g	Benzol in g	Depress. in °C	gef. Molgew.
1,288	40,10	0,160	1030
0,903	40,10	0,107	1071
0,720	40,10	0,085	1070

in Nitrobenzol: ($K_{Nitrobenzol} = 6,89$)

Einwaage in g	Nitrobenzol in g	Depress. in °C	gef. Molgew.
0,621	54,70	0,155	503
0,562	54,70	0,140	505

c) Versuch zur Sublimation der Verbindung

In einem Verbrennungsrohr wird eine geringe Menge der Substanz in einem Platinschiffchen langsam erhitzt und ein trockener Stickstoffstrom durch das Rohr geleitet. Ein Phosphor(V)-oxid - Trockenrohr verhindert das Eindringen von Luftfeuchtigkeit in die Apparatur. Die Substanz schmilzt zunächst zu einer klaren Flüssigkeit, die sich kurz oberhalb des Schmelzpunktes zersetzt und in einen weißen Dampf übergeht. Es tritt intensiver Geruch nach Salzsäure und Phosphoroxychlorid auf. Eine Sublimation an den kälteren Teilen des Rohres kann nicht beobachtet werden.

5. Versuche zur Darstellung einer Aluminiumverbindung.

a) Versuch im Verhältnis 1 Mol P_2ONCl_5 : 1 Mol $AlCl_3$

In einem 250 ml - Dreihalskolben, versehen mit Tropftrichter, KPG - Rührer und Rückflußkühler mit Phosphor(V)-oxid - Rohr werden 11,5g P_2ONCl_5 in 40 ml abs. Äther gelöst. Dazu läßt man unter Rühren eine Lösung von 5,7g wasserfreiem Aluminiumchlorid in 100 ml abs. Äther langsam zutropfen, und kühlt dabei den Reaktionskolben mit Eis. Während des Zutropfens trübt sich die Lösung sehr stark, und allmählich scheidet sich ein gelbes Öl ab, das sich am Boden des Kolbens absetzt. Der Tropftrichter wird mit 10 ml abs. Äther nachgespült, und anschließend wird noch etwa eine Stunde gerührt. Das Reaktionsgemisch bleibt über Nacht bei Zimmertemperatur stehen. Der Äther wird im Wasserstrahlvakuum abgezogen, wobei etwa 20 ml einer braunen öligen Flüssigkeit zurückbleiben. Es gelingt nicht, diese zur Kristallisation zu bringen. Bei dem Versuch, durch Destillation ein reines Produkt zu erhalten, geht bei $70^\circ C/10^{-3}$ Torr eine farblose Flüssigkeit über, die bereits in der Destillationsapparatur auszukristallisieren beginnt. Am Siede- und Schmelzpunkt kann sie einwandfrei als die Ausgangssubstanz P_2ONCl_5 identifiziert werden.

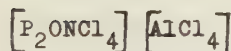
b) Versuch im Verhältnis 2 Mol P_2ONCl_5 : 1 Mol $AlCl_3$

Bei dieser Umsetzung werden 7,28g P_2ONCl_5 in 30 ml abs. Äther gelöst und dazu eine Lösung von 1,92g wasserfreiem Aluminiumchlorid in 30 ml abs. Äther langsam zutropft. Es tritt sehr starke Trübung auf, aus der sich eine gelbe ölige Flüssigkeit abscheidet. Diesmal ist auch eine geringe Menge eines weißen Produktes vorhanden, das sich am Boden des Kolbens absetzt. Der Äther wird zum Teil im Wasserstrahlvakuum abgezogen und der Rückstand bleibt acht Wochen im Kühlschrank stehen. Dabei bildet sich eine feste weiße Masse, die abgesaugt und im Wasserstrahlvakuum von noch anhaftenden Ätherresten befreit wird.

Die Substanz ist völlig geruchlos und löst sich in Alkohol. In abs. Chloroform entsteht ein Öl, doch gelingt es nicht, eine Kristallisation zu erreichen.

Analysen:

Einwaage :	151,1 mg	:	96,3 mg	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	:	17,73 % P
"	119,0 mg	:	75,6 mg	"	:	17,68 % P
Einwaage :	45,7 mg	:	5,1 mg	Al_2O_3	:	5,97 % Al
"	60,8 mg	:	7,2 mg	"	:	6,28 % Al
"	42,3 mg	:	4,9 mg	"	:	6,19 % Al
Einwaage :	96,0 mg	:	262,3 mg	AgCl	:	67,56 % Cl
"	93,1 mg	:	253,2 mg	"	:	67,23 % Cl
Einwaage :	251,1 mg	:	7,52 ml	n/10 HCl	:	4,20 % N
Sauerstoff aus der Differenz :						4,58 % O



Formelgewicht 402,52

Berechnet:	P = 15,38 %	Gefunden:	P = 17,70 %
	Al = 6,70 %	(im Mittel)	Al = 6,15 %
	Cl = 70,47 %		Cl = 67,39 %
	N = 3,48 %		N = 4,20 %
	O = 3,97 %		O = 4,58 % aus der Diff.

P : Al : Cl : N : O = 2,0 : 0,76 : 6,66 : 1,04 : 0,98

6. Die Umsetzung von P_2ONCl_5 mit Thionylchlorid.

In einem 250 ml - Dreihalskolben, versehen mit Tropftrichter, KPG - Rührer und Rückflußkühler mit Phosphor(V)-oxid - Rohr werden 3,2g P_2ONCl_5 in 30 ml abs. Tetrachlorkohlenstoff gelöst und eine Lösung von 1 ml Thionylchlorid in 20 ml abs. Tetrachlorkohlenstoff bei Zimmertemperatur unter Rühren langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch bleibt über Nacht stehen.

Anschließend wird das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abgezogen, wobei bereits etwas Thionylchlorid übergeht. Es bleibt ein geringer dunkler Rückstand zurück, der auch durch mehrtägiges Stehen im Kühlschrank nicht zur Kristallisation gebracht werden kann. Beim Destillieren erhält man bei $64^{\circ}\text{C}/10^{-3}\text{--}10^{-4}$ Torr eine Substanz, die als P_2ONCl_5 identifiziert werden kann.

7. Die Umsetzung von P_2ONCl_5 mit Jodmonochlorid.

Es werden 8,32g P_2ONCl_5 in 30 ml abs. Petroläther gelöst und in obiger Versuchsanordnung unter Rühren eine Lösung von 1,5 ml Jodmonochlorid in 50 ml abs. Petroläther zuge- tropft. Es kann keine Reaktion beobachtet werden. Nach ein- tägigem Stehen bei Zimmertemperatur wird der Petroläther abgezogen, wobei ein dunkelbrauner Rückstand im Kolben bleibt. Dieser bleibt etwa eine Woche im Kühlschrank stehen, jedoch tritt keine Kristallisation ein. Beim Destillieren der dunklen Flüssigkeit kann fast die gesamte Ausgangs- substanz zurückgewonnen werden.

8. Die Umsetzung von P_2ONCl_5 mit Phosphorpentachlorid.

Zu einer Lösung von 6,0g P_2ONCl_5 in 50 ml abs. Tetrachlor- kohlenstoff, werden in einem 250 ml - Dreihalskolben unter Rühren 4,6g Phosphorpentachlorid, in 100 ml abs. Tetrachlor- kohlenstoff gelöst, langsam zuge- tropft. Es tritt keine Reak- tion ein. Das Reaktionsgemisch bleibt einen Tag bei Zimmer- temperatur stehen, dann wird ein Teil des Tetrachlorkohlen- stoffs abgezogen. Dabei fällt ein weißer Niederschlag aus, der sich aber als Phosphorpentachlorid erweist, das fast quantitativ zurückgewonnen werden kann.

II. Die Versuche zur Darstellung von Monothio - diphosphorsäure - tetramid $P_2O_2S(NH_2)_4$.

1. Die Darstellung von Monothio - diphosphorsäure - tetrachlorid $P_2O_2SCl_4$.

Diese geschieht nach der Vorschrift von E. Rother⁽¹³⁾. 75g Phosphorthiochlorid und 12g Phosphor(V)-oxid werden in ein Bombenrohr gefüllt und dieses 48 Stunden auf 250 - 270°C erhitzt. Es entsteht eine bräunliche viskose Flüssigkeit, aus der zunächst im Hochvakuum das überschüssige Phosphorthiochlorid abgezogen wird. Dann wird das Ölbad auf etwa 120°C erhitzt und die bei 39 - 47°C/10⁻² Torr übergehende Fraktion aufgefangen. Sie besteht zum größten Teil aus $P_2O_2SCl_4$, das bei 90 - 91°C/10 Torr rektifiziert wird.

2. Erste Umsetzung mit Ammoniak.

In einen 1l - Dreihalskolben mit Tropftrichter, KPG - Rührer und Rückflußkühler - letzterer durch ein Ätznatron-Rohr gegen Zutritt von Feuchtigkeit geschützt - werden 550 ml abs. Chloroform gegeben und drei Stunden lang durch Ätznatron getrocknetes Ammoniak eingeleitet. Der Kolben wird mit Trichloräthylen/Kohlendioxid auf etwa -30°C gekühlt. Dann löst man 5,76g $P_2O_2SCl_4$ in 50 ml abs. Chloroform und tropft dieses unter Rühren langsam zu. Es fällt ein weißer Niederschlag aus, der sich sehr bald zusammenballt. Er wird unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt und im Wasserstrahlvakuum getrocknet.

Das erhaltene Produkt wird zur Entfernung des Ammoniumchlorids mit flüssigem Ammoniak gewaschen. Dies geschieht in einer Extraktionsapparatur⁽³²⁾ im Kreisprozess, wobei eine bestimmte Menge Ammoniak für mehrere Waschungen genügt. Der nach dem Extrahieren in der Apparatur verbliebene Rückstand ist ein mehliges weißes Pulver, das im Wasser-

strahlvakuum von noch anhaftenden Ammoniak befreit und unter Feuchtigkeitsausschluß aufbewahrt wird.

Von den mit flüssigem Ammoniak übergehenden Substanzen werden zwei Fraktionen aufgefangen. Fraktion I ist eine etwas sirupöse Flüssigkeit, die nach dem Abdampfen des Ammoniaks zu einer festen gelblichen Masse erstarrt. Fraktion II bleibt nach der Entfernung des Ammoniaks als weißes Pulver zurück.

Analysen des Rückstandes:

Einwaage :	78,4 mg	:	19,07 ml n/10 HCl	:	34,06 % N
" :	42,1 mg	:	10,22 ml n/10 HCl	:	33,99 % N
Einwaage :	68,9 mg	:	52,1 mg $Mg_2P_2O_7$	:	21,03 % P
" :	72,0 mg	:	52,4 mg "	:	20,24 % P
Einwaage :	41,7 mg	:	14,2 mg $BaSO_4$	:	4,67 % S
" :	50,0 mg	:	17,1 mg "	:	4,69 % S

$P_2O_5S(NH_2)_4$ Formelgewicht 190,0

Berechnet:	N = 29,47 %	Gefunden:	N = 34,02 %
	P = 32,60 %	(im Mittel)	P = 20,63 %
	S = 16,87 %		S = 4,68 %

Fraktion I: (siehe dazu Seite 23)

Einwaage :	148,1 mg	:	82,7 mg $Mg_2P_2O_7$	:	15,53 % P
Einwaage :	219,5 mg	:	199,5 mg $BaSO_4$	:	12,48 % S

Fraktion II: (siehe dazu Seite 24)

Einwaage :	112,6 mg	:	24,8 mg $Mg_2P_2O_7$	:	6,75 % P
Einwaage :	86,4 mg	:	207,7 mg AgCl	:	59,46 % Cl
Einwaage :	81,1 mg	:	18,26 ml n/10 HCl	:	31,55 % N

NH_4Cl Formelgewicht 53,45

Berechnet:	N = 26,19 %	Gefunden:	N = 31,55 %
	Cl = 66,32 %		Cl = 59,46 %

$$N : Cl = 1 : 0,73$$

3. Zweite Umsetzung mit Ammoniak.

Dieser Versuch wird mit derselben Anordnung wie vorhin durchgeführt, nur werden diesmal zwei Trockentürme mit Ätznatron zwischen Kolben und Ammoniakbombe geschaltet. Es wird etwa vier Stunden lang unter Rühren Ammoniak in 400 ml abs. Chloroform geleitet, wobei der Kolben auf $-30 - -40^{\circ}\text{C}$ gekühlt wird. Anschließend läßt man 6,9g $\text{P}_2\text{O}_2\text{SCl}_4$ in 40 ml abs. Chloroform gelöst unter Rühren bei derselben Temperatur langsam zutropfen. Es fällt sofort ein weißer Niederschlag aus, der keine Klumpen bildet und nach Beendigung des Zutropfens sogleich unter Feuchtigkeitsausschluß scharf abgesaugt wird. Im Wasserstrahlvakuum wird die lockere weiße Substanz völlig getrocknet.

Man extrahiert mit flüssigem Ammoniak, um das Produkt von Ammoniumchlorid zu reinigen. Dabei gehen die in Ammoniak löslichen Bestandteile zunächst mit leicht gelber Farbe über. Erst nach dreimaligem Auswaschen ist das Ammoniak farblos, nach dem Abdampfen desselben bleibt eine rein weiße Substanz zurück. Die erhaltenen Fraktionen werden im Wasserstrahlvakuum von Ammoniak befreit.

Analysen des in der Extraktionsapparatur verbliebenen Rückstandes:

Einwaage :	34,2 mg	:	32,0 mg $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	:	26,02 % P
Einwaage :	49,3 mg	:	37,1 mg BaSO_4	:	10,34 % S
Einwaage :	37,0 mg	:	8,00 ml n/10 HCl	:	30,27 % N

$$\text{P} : \text{S} : \text{N} = 2 : 0,76 : 5,14$$

(über die Auswertung dieser Analysenergebnisse siehe Seite 26)

4. Dritte Umsetzung mit Ammoniak.

Um eine extreme Trocknung des Ammoniaks zu erreichen, wird dieses über eine mit Natrium beschickte Falle geleitet, wie Abbildung 19 zeigt:

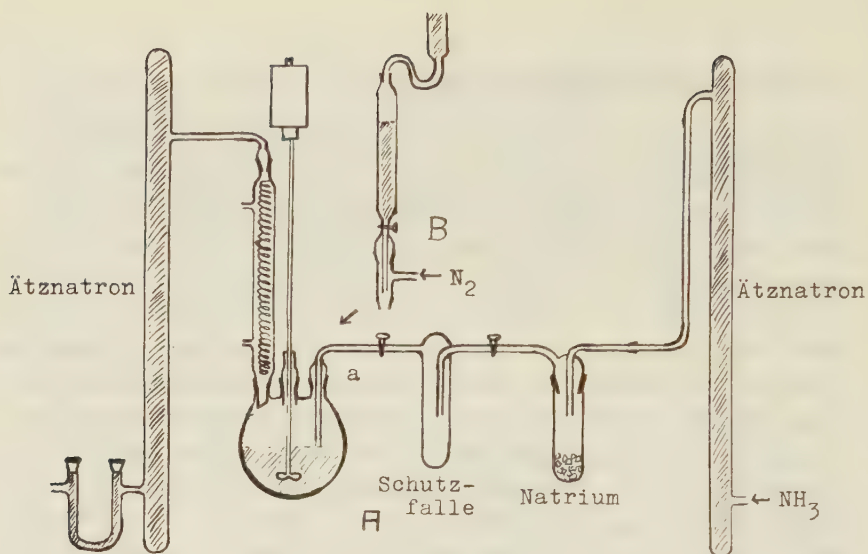


Abb. 19

Zunächst wird über Natrium eine genügende Menge Ammoniak einkondensiert und anschließend unter Rühren in den Dreihalskolben, der mit 650 ml abs. Chloroform beschickt ist, eingeleitet. Das Ammoniak soll im Überschuß vorhanden sein. Der Reaktionskolben wird während des Einleitens auf -50 - -60°C gekühlt. Nun löst man die Verbindung bei a schnell und ersetzt sie durch den Tropftrichter, der eine Lösung von $15\text{g P}_2\text{O}_5\text{SCl}_4$ in 50 ml abs. Chloroform enthält. Diese wird unter Rühren und weiterer Kühlung langsam zugetropft, während man durch einen seitlichen Ansatz des Tropftrichters trockenen Stickstoff durch den Kolben leitet (siehe Abb. 19, B), um das Ausfallen der Substanz an der Eintropfstelle zu vermeiden, was zu unangenehmen Verstopfen führen kann. Es fällt ein weißer Niederschlag aus, der sofort unter völligem Feuchtigkeitsausschluß scharf abgesaugt und im Wasserstrahlvakuum von noch anhaftendem Ammoniak und Chloroform befreit wird. Man erhält eine weiße, leichte Verbindung, die nach einiger Zeit wieder schwach nach Ammoniak riecht.

Die Hälfte dieses Produkts wird mit flüssigem Ammoniak extrahiert, um das Ammoniumchlorid zu entfernen. Dabei geht der größte Teil der Substanz in Lösung. Es wird solange ausgewaschen, bis nur noch eine zur Untersuchung nötige Menge zurückbleibt, die jedoch noch schwach chloridhaltig ist.

Analysen des Gesamtreaktionsproduktes:

Einwaage :	156,2 mg	:	90,2 mg $Mg_2P_2O_7$	:	16,07 % P
"	87,2 mg	:	50,4 mg "	:	16,08 % P
Einwaage :	148,0 mg	:	29,24 ml n/10 HCl	:	27,65 % N
Einwaage :	73,2 mg	:	43,1 mg $BaSO_4$	:	8,10 % S
"	87,9 mg	:	52,6 mg "	:	8,23 % S
Einwaage :	136,3 mg	:	193,2 mg AgCl	:	35,07 % Cl
"	58,0 mg	:	79,4 mg "	:	33,86 % Cl

$$P : N : S : Cl = 2 : 7,32 : 0,98 : 3,80$$

Analysen der extrahierten Verbindung:

Einwaage :	47,1 mg	:	49,9 mg $Mg_2P_2O_7$	:	29,53 % P
"	38,8 mg	:	42,0 mg "	:	30,15 % P
Einwaage :	64,9 mg	:	73,6 mg $BaSO_4$	:	15,59 % S
"	125,8 mg	:	147,3 mg "	:	16,09 % S
Einwaage :	84,1 mg	:	18,10 ml n/10 HCl	:	30,16 % N

$$P : S : N = 2 : 1,02 : 4,48$$

(über die Auswertung dieser Analysenergebnisse siehe S. 29)

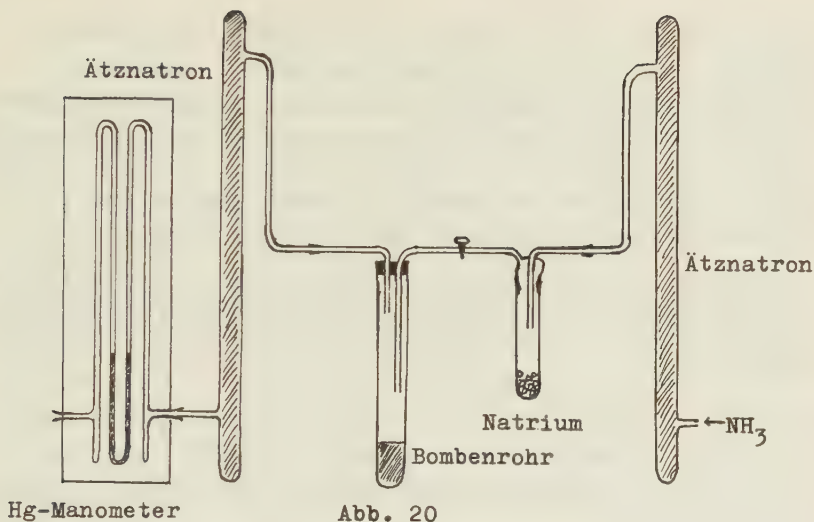
III. Die Umsetzung von schwefelhaltigem Polyphosphorylchlorid mit Ammoniak.

1. Die Gewinnung des Ausgangsproduktes.

Dieses entsteht bei der Umsetzung zwischen Phosphor(V)-oxid und Thiophosphoryltrichlorid im Bombenrohr, die nach der Vorschrift von E. Rother⁽¹³⁾ ausgeführt wird. Die bei der Reaktion entstehenden flüssigen Verbindungen werden im Hochvakuum abdestilliert, wobei das Ölbad bis auf etwa 150°C aufgeheizt wird. Im Kolben bleibt eine dunkelbraune, glasartige, sehr spröde Masse zurück, die mit gelben Anteilen durchsetzt ist. Diese wird im Hochvakuum noch mehrere Stunden im Ölbad auf 200°C erhitzt und anschließend unter strengstem Feuchtigkeitsausschluß feinst pulverisiert. Dieses pulverisierte Produkt wird nochmals eine Stunde im Hochvakuum bis 250°C erhitzt und abgeschlossen aufbewahrt.

2. Die Umsetzung mit flüssigem Ammoniak.

Diese wird in einer Apparatur, ähnlich der in Abbildung 19, Seite 60 gezeigten, ausgeführt, bei der sich an Stelle des Kolbens das Einschlußrohr befindet. Das Ammoniak wird über einen Trockenturm mit Ätznatron auf Natrium kondensiert und von dort auf die im Bombenrohr befindliche Substanz destilliert. Das Einschlußrohr wird dabei mit Trichloräthylen/Kohlendioxid auf etwa -40°C gekühlt und ist durch einen Ätznatron - Trockenturm und Quecksilbermanometer gegen den Zutritt von Feuchtigkeit geschützt (Abb. 20). Die Extraktion mit flüssigem Ammoniak zur Entfernung des Ammoniumchlorids und das Trocknen der erhaltenen Produkte geschieht nach den üblichen Methoden (siehe Seite 57).



IV. Analysenmethoden

Zinn wird elektrolytisch bestimmt. Die Lösung wird mit NH_4OH neutralisiert, mit 15 ml $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ geklärt und 20 ml 40%iges Na_2SO_3 zugesetzt. Man scheidet bei $30 - 40^\circ\text{C}$ mit 1,5 A und 1,4 V unter Rühren ab. Die Methode bietet sich vor allem deshalb als günstig an, weil Phosphor in nicht zu hoher Konzentration nicht stört.

Antimon wird mit Schwefelwasserstoff aus salzsaurer Lösung gefällt. Das dabei erhaltene Antimonpentasulfid wird durch Erhitzen auf 300°C im Schwefelwasserstoffstrom in Antimontrisulfid übergeführt, das die Wägungsform darstellt.

Titan wird mit Kupferron gefällt und als Titandioxid ausgewogen. Es wird bei der Fällung etwas Weinsäure zugesetzt, da hierbei kleinere Mengen Phosphorsäure nicht stören.

Die Trennung des Aluminiums vom Phosphat geschieht durch einen Kationenaustauscher des Typs Lewatit S 100. Das Aluminium wird als Oxidhydrat gefällt und in Form des Oxids gewogen.

Phosphor wird nach der Methode von v. Lorenz als Ammonium-molybdophosphat bestimmt. Liegen Lösungen in salzsaurem Medium vor, wird der Phosphor als Magnesiumammoniumphosphat gefällt und als Magnesiumpyrophosphat zur Wägung gebracht.

Schwefel wird in der Wurzschmitt - Bombe⁽³³⁾ zu Sulfat oxydiert und gravimetrisch als Bariumsulfat bestimmt.

Zur Chlorbestimmung wird aus schwach salpetersaurer Lösung mit 5%iger Silbernitratlösung gefällt und als Silberchlorid gewogen.

Stickstoff wird nach Kjeldahl bestimmt. Dabei ist zu bemerken, daß die Anlagerungsverbindungen mit P_2ONCl_5 etwa zwei Stunden mit konz. Schwefelsäure aufgeschlossen werden müssen.

V. Bemerkungen zur Papierchromatographie

Die papierchromatographischen Untersuchungen dieser Arbeit werden ausschließlich auf Schleicher & Schüll - Papier 2040a (mit HCl ausgewaschen) ausgeführt.

Als Laufmittel werden verwendet:

a) Ammoniakalisches Laufmittel nach Biberacher⁽³⁴⁾:

20 ml Isopropanol, 20 ml Dimethylformamid, 20 ml Methyläthylketon, 39 ml dest. Wasser und 1 ml Ammoniak (25%ig).

b) Ammoniakalisches Laufmittel nach Ebel⁽³⁵⁾:

30 ml Isobutanol, 30 ml Äthanol (96%ig), 39 ml dest. Wasser und 1 ml Ammoniak (25%ig).

Als Vergleichssubstanzen werden etwa 0,1m Lösungen aufgetragen und es wird nach dem auf- und absteigendem Verfahren gearbeitet. Die Chromatogramme werden mit Molybdatreagenz besprüht und zwecks Entwicklung der Flecke mit UV - Licht bestrahlt. In einigen Fällen wird zur Identifizierung von Thioverbindungen auch ein Silbernitrat - Sprühreagenz⁽³⁶⁾ verwendet.

D. A n h a n g

Es sollen hier einige Versuche zur Darstellung von Tetrahydrofuran- bzw. Dioxansalzen einiger Phosphorsäuren erwähnt werden. O. Koch^(2b) gelang es, aus Phosphorthiochlorid und Wasser in einer Lösung von Dioxan das Dioxansalz der Monothiophosphorsäure darzustellen und letztere dadurch zu stabilisieren. B. Helferich und U. Baumann⁽³⁷⁾ stellten aus etwa 80%iger wasserhaltiger Phosphorsäure bzw. aus der Lösung des Halbhydrats in Benzonitril eine kristallisierte Verbindung von Phosphorsäure mit Dioxan der Formel $C_4H_8O_2 \cdot 2H_3PO_4$ dar.

1. Umsetzungen in Lösung von Tetrahydrofuran.

Der erste Versuch gilt der Darstellung eines Tetrahydrofuran-salzes der Monothiophosphorsäure. Es wird nach der Vorschrift von Koch zur Gewinnung des Dioxansalzes derselben Säure gearbeitet. Das beim langsamem Zutropfen des Wassers zu der Lösung von Phosphorthiochlorid in Tetrahydrofuran entstehende Gemisch entwickelt stark Salzsäure. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels bleibt eine farblose Flüssigkeit zurück, die sich schnell unter Schwefelwasserstoffabspaltung zersetzt.

Ein weiterer Versuch zur Darstellung des Tetrahydrofuran-salzes der Diphosphorsäure aus Diphosphorsäuretetrachlorid $P_2O_3Cl_4$ und Wasser in Lösung von Tetrahydrofuran ergibt nach dem Abziehen des überschüssigen Lösungsmittels eine gelbliche sirupöse Flüssigkeit. Diese kann weder durch Reiben mit dem Glasstab, noch durch längere Kühlung im Eisschrank zur Kristallisation gebracht werden. Beim Destillieren tritt Zersetzung ein.

2. Umsetzungen in Lösung von Dioxan.

Zunächst wird der Versuch von O. Koch zur Darstellung des Dioxansalzes der Monothiophosphorsäure nachgearbeitet.

Eine Lösung von Wasser in Dioxan wird langsam zu einer Lösung von Phosphorthiochlorid in Dioxan zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird anschließend 48 Stunden bei 0°C aufbewahrt. Nach dem Abziehen des Dioxans im Hochvakuum hinterbleibt eine farblose, kristalline Substanz, die die von Koch^(2b) beschriebenen Eigenschaften aufweist.

Unter denselben Bedingungen wird eine Umsetzung von Diphosphorsäuretetrachlorid $P_2O_3Cl_4$ mit Wasser in Lösung von Dioxan durchgeführt, um das Dioxansalz der Diphosphorsäure zu gewinnen. Beim Zutropfen des Wassers entsteht eine gelbliche Flüssigkeit, aus der das überschüssige Dioxan abgezogen wird. Das zurückbleibende Öl ergibt nach keiner der gebräuchlichen Methoden Kristalle und läßt sich nicht destillieren.

Ein Versuch, diese Reaktion nach der Vorschrift von Helferich und Baumann in Benzonitril durchzuführen, liefert nur Zersetzungsprodukte.

3. Abschließend soll noch ein Versuch zur Umsetzung von 1 Mol Phosphoroxychlorid mit 2 Mol Wasser in Lösung von Dioxan erwähnt werden. Bei dieser Reaktion soll die nach der Gleichung



entstehende bisher unbekannte Monochlorphosphorsäure als Dioxansalz stabilisiert und auf diese Weise isoliert werden. Eine Lösung von Wasser in Dioxan wird langsam zu einer Lösung von Phosphoroxychlorid in Dioxan zugetropft. Es tritt intensive Salzsäureentwicklung auf. Zieht man das überschüssige Lösungsmittel ab, so bleibt eine weiße, amorphe Masse zurück, die sich sehr schnell zersetzt. Analysen des Rohprodukts geben keinen Hinweis auf das für Monochlorphosphorsäure geltende Atomverhältnis.

E. Zusammenfassung

1. Das bei der Umsetzung zwischen Phosphortrichlorid und Distickstofftetroxid entstehende P_2ONCl_5 wurde als Ausgangssubstanz für die Darstellung einiger Anlagerungsverbindungen benützt. Ein von K.H. Wolf⁽³⁾ bereits beschriebenes Hexachlorozinnsalz wurde nach dessen Vorschrift hergestellt und konnte noch auf einfacherem Wege erhalten werden. Die von Wolf aufgestellte Formel wurde unter Berücksichtigung neuerer Ergebnisse, die die Zusammensetzung der Ausgangssubstanz betreffen, richtig gestellt.

Neu gewonnen wurden die entsprechenden Verbindungen mit Titanatetrachlorid $2P_2ONCl_5 \cdot TiCl_4$ und Antimonpentachlorid $P_2ONCl_5 \cdot SbCl_5$. Die Zusammensetzung dieser sehr schön kristallisierenden Salze konnte aufgrund analytischer Untersuchungen und Molekulargewichtsbestimmungen festgelegt werden. Leider gelang es nicht, näheren Einblick in ihre Struktur zu erhalten, da wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit keine Ramanspektren gemacht werden konnten. Bei Versuchen zur Darstellung einer entsprechenden Aluminiumverbindung konnte zwar ein kristallisiertes Produkt isoliert werden, doch ergab dessen Untersuchung keine einwandfrei definierte Verbindung. Jedoch deuten die Analysen auf ein Salz der erwarteten Zusammensetzung $P_2ONCl_5 \cdot AlCl_3$ hin. Es werden Vorschläge für die Struktur der dargestellten Verbindungen gemacht.

Umsetzungen mit Thionylchlorid, Jodmonochlorid und Phosphorpentachlorid führten zu keinem Erfolg. Es trat nie eine Reaktion zwischen den Komponenten ein, und in allen Fällen konnten die Ausgangssubstanzen wieder zurückgewonnen werden.

2. Es wurden Versuche unternommen, die Verbindung Monothio - diphosphorsäure - tetramid $P_2O_2S(NH_2)_4$ darzustellen. Durch Reaktion zwischen Phosphor(V)-oxid und Thiophosphoryltrichlorid erhält man das Chlorid $P_2O_2SCl_4$. Dieses wird mit

Ammoniak unter verschiedenen Versuchsbedingungen umgesetzt. Es gelingt, das gewünschte Tetramid in geringer Ausbeute zu isolieren, allerdings ist es nicht möglich ein reines Produkt zu erhalten. Jedoch kommen Analysen der Formel $P_2O_2S(NH_2)_4$ sehr nahe. Die größte Schwierigkeit liegt darin, das entstehende Amid vom Ammoniumchlorid zu befreien, da es mit diesem beim Extrahieren mit flüssigem Ammoniak in Lösung geht. Ein anderer Weg zur Reinigung konnte nicht gefunden werden. Außerdem muß unter strengstem Feuchtigkeitsausschluß gearbeitet werden, da Spuren von Feuchtigkeit bereits die Bildung des gewünschten Tetramids verhindern. Absolut getrocknetes Chloroform und Ammoniak sind Voraussetzung, um nicht schon während der Reaktion Zersetzungsprodukte durch Aufspaltung der P - O - P - Brücken des Ausgangsproduktes zu bekommen. Durch die Papierchromatographie werden die bei der hydrolytischen und ammonolytischen Spaltung auftretenden Produkte identifiziert. Es entstehen Diamidophosphorsäure, Diamidothiophosphorsäure und Phosphorthiotriamid.

3. Es wurde ein schwefelhaltiges Polyphosphorylchlorid mit flüssigem Ammoniak im Bombenrohr umgesetzt, um Aufschluß über die dabei entstehenden Amide zu erhalten. Papierchromatographisch konnte festgestellt werden, daß eine Aufspaltung in verschiedene Amidverbindungen, nämlich Diamidophosphat und Diamidothiophosphat sowie Phosphoroxotriamid und Phosphorthiotriamid erfolgt. Da unter völligem Feuchtigkeitsausschluß gearbeitet wurde, ist die Bildung dieser Verbindungen nur durch eine ammonolytische Aufspaltung der Polyphosphatkette zu erklären.

4. Lösungen von Diphosphorsäuretetrachlorid $P_2O_3Cl_4$ und Phosphorthiochlorid $PSCl_3$ in Tetrahydrofuran bzw. Dioxan wurden mit ebensolchen Lösungen von Wasser umgesetzt, um Tetrahydrofuran- bzw. Dioxansalze der zugrunde liegenden Phosphorsäuren zu gewinnen. Die Versuche führten jedoch zu keinen Ergebnissen.

Literaturangaben

- (1) A. Geuther u. A. Michaelis, Ber. dtsh. chem. Ges. 4, 766 (1871)
- (2) a) R. Klement, O. Koch u. K.H. Wolf, Naturwiss. 41, 139 (1954)
b) O. Koch, Dissert. Univ. München 1953
c) R. Klement u. K.H. Wolf, Z. anorg. allg. Chem. 282, 149 (1955)
d) E. Rother, Dissert. Univ. München 1959
- (3) K.H. Wolf, Diplomarbeit, Univ. München 1954
- (4) M. Becke - Goehring, Angew. Chem. 69, 569 (1957)
- (5) R. Klement u. E. Rother, Naturwiss. 45, 489 (1958)
M. Baudler, R. Klement u. E. Rother, Chem. Ber. 93, 149 (1960)
- (6) M. Becke - Goehring, Angew. Chem. 73, 246 (1961)
M. Becke - Goehring u. W. Lehr, Chem. Ber. 94, 1591 (1961)
M. Becke - Goehring et al., Chem. Ber. 94, 193 (1961)
- (7) E. Fluck, Chem. Ber. 94, 1388 (1961)
- (8) M. Becke - Goehring, A. Debo, E. Fluck u. W. Goetze, Chem. Ber. 94, 1383 (1961)
- (9) F. Seel u. H. Meier, Z. anorg. allg. Chem. 274, 190 (1953)
- (10) E. Rother, Diplomarbeit, Univ. München 1956
- (11) R. Klement u. L. Benek, Z. anorg. allg. Chem. 287, 12 (1956)
- (12) M. Goehring u. K. Niedenzu, Chem. Ber. 89, 1771 (1956)

- (13) E. Rother, Chem. Ber. 93, 2217 (1960)
- (14) A. Jakob, Diplomarbeit, Univ. München 1959
- (15) R. Weber, Pogg. Annalen 208, 132, 452 (1867)
- (16) V. Gutmann, Z. anorg. allg. Chem. 269, 279 (1952)
- (17) V. Gutmann u. F. Mairinger, Mh. Chem. 89, 724 (1958)
- (18) W.L. Groeneveld, Rec. Trav. chim. Pays - Bas 75, 594 (1956)
- (19) I. Lindqvist u. C.I. Brändén, Acta Chem. Scand. 12, 134 (1958); Acta cryst.(Kopenhagen) 12, 642 (1959)
- (20) W. Casselmann, Liebigs Ann. Chem. 98, 213 (1856)
- (21) G. Oddo u. M. Tebaldi, Gazz. Chim. Ital. 33, II, 427 (1903)
- (22) V. Gutmann u. M. Baaz, Mh. Chem. 90, 427 (1959)
- (23) I. Lindqvist, M. Zackrisson u. S. Eriksson, Acta Chem. Scand. 13, 1758 (1959)
- (24) C.I. Brändén u. I. Lindqvist, Acta Chem. Scand. 14, 726 (1960)
- (25) D.S. Payne, Rec. Trav. chim. Pays - Bas 75, 620 (1956)
- (26) R. Gut u. G. Schwarzenbach, Helv. chim. acta 42, 2156 (1959)
- (27) V. Gutmann, Z. anorg. allg. Chem. 270, 180 (1952)
- (28) R. Klement u. O. Koch, Chem. Ber. 87, 333 (1954)
- (29) H. Grunze u. E. Thilo, Angew. Chem. 70, 73 (1958)
- (30) R. Klement u. A. Jakob, Naturwiss. 47, 14 (1960)
- (31) H. Grunze, Z. anorg. allg. Chem. 296, 63 (1958)
- (32) H. Bär, Dissert. Univ. München 1958
- (33) B. Wurzschnitt u. H. Zimmermann, Fortschr. chem. Forsch. 1, 485 (1950)

- (34) G. Biberacher, Z. anorg. allg. Chem. 285, 86 (1956)
- (35) Y. Volmar, J.P. Ebel et F.B. Yacoub, C. R. hebdom.
Séances Acad. Sci. 235, 372 (1952)
- (36) E. Steger u. U. Seener, Z. anorg. allg. Chem.
303, 19 (1960)
- (37) B. Helferich u. U. Baumann, Chem. Ber.
85, 461 (1952)

L e b e n s l a u f

Am 8. Januar 1931 wurde ich, Alfons Georg Jakob, als Sohn des Verw.-Oberinspektors i. R. Georg Jakob und seiner Ehefrau Katharina, geborene Leithner, in Pfreimd/Opf. geboren.

Nach vierjährigem Besuch der Volksschule in Pfreimd trat ich 1941 in die Oberrealschule in Weiden i. d. Opf. ein. Dort legte ich 1951 die Reifeprüfung ab. Mein chemisches Fachstudium begann ich im Wintersemester 1951/52 an der Philosophisch-Theologischen Hochschule in Regensburg, wo ich am 11. Oktober 1955 das Diplom-Chemiker-Vorexamen ablegte. Seit dem Wintersemester 1956/57 bin ich an der Ludwig-Maximilians-Universität in München eingeschrieben. Am 23. Mai 1958 legte ich dort die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung ab. Von Juni 1958 bis Juli 1959 führte ich meine Diplomarbeit, von September 1959 bis Juni 1961 meine Doktorarbeit, jeweils unter Leitung von Herrn Professor Dr. R. Klement im Institut für Anorganische Chemie der Universität München durch. Seit 3. Februar 1956 bin ich verheiratet und habe zwei Töchter.

